

Band 96.

GENERAL LIBRARY

JUN 15 1920

CHEMICAL LIBRARY

Heft 2.

UNIV. OF MICH.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Lausanne, N. S. KUERNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

und

Richard Lorenz
in Frankfurt a. M.



Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 11. Juli 1916. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
R. F. WEINLAND und EDMUND BÄSSLER, Über Eisen-Acetylaceton-Pyridin-Verbindungen. (27. April 1916.)	109
ARTHUR ROSENHEIM: Über die Konstitution der Polymolybdänate, Polywolframate und Polyvanadate. Teilweise nach Versuchen von MARIANNE PIECK und JACOB PINSKER. (16. Mai 1916.)	139
A. GUTBIER, Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Ruthenium. Nach Versuchen von G. A. LEUCHS, H. WIESSMANN und A. MAISCH. Mit 2 Figuren im Text. (16. April 1916.)	182
FRITZ KÖHLER, Über die Chromate des Silbers und die Mischkristalle mit Nitraten. Mit 5 Figuren im Text. (17. Mai 1916.)	207

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten.

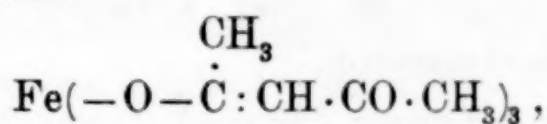
- W. HERZ, Über das Verhältnis von Siedepunkt zu kritischer Temperatur. (16. Juni 1916.)
- MAX TRAUTZ, Phosphorzerfall, Knallgaskette und Ozonkette im Lichte der neuen Theorie der Gasreaktionen und eine Deutung der genäherten Additivität von $C_p - 3/2R$ bei Gasen. (23. Juni 1916.)
- MAX TRAUTZ u. CLAUD FRIEDRICH HINCK, Das Zerfallsgleichgewicht $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ des Nitrosylchlorids. II. Ersetzung der chemischen Konstanten durch Integrationskonstanten, berechnet aus der Molekülgröße. (23. Juni 1916.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Über Eisen-Acetylaceton-Pyridin-Verbindungen.

Von R. F. WEINLAND und EDMUND BÄSSLER.

Das bekannte, von URBAIN und DÉBIERNE¹ zuerst dargestellte Ferriacetylacetonat



welches lebhaft rote Kristalle bildet, löst sich in Wasser ebenfalls mit roter Farbe. Wir fanden, daß diese rote Lösung auf Zusatz von starken anorganischen Säuren, wie Salpetersäure, Überchlorsäure, Schwefelsäure (nicht dagegen von Salzsäure) violett gefärbt wird. Desgleichen löst sich das Ferriacetylacetonat selbst in diesen verdünnten Säuren mit tiefvioletter Farbe. Dies ließ es als möglich erscheinen, daß in der Lösung ein basischer Komplex von Eisen und Acetylaceton, dem jene Farbe zukommt, vorhanden sein könnte. Indessen gelang es uns nicht, aus den violetten Lösungen ein Salz dieser vermeintlichen Base zu bekommen. Die Lösungen des Ferriacetylacetonats in den verschiedensten Säuren lieferten schließlich unter Zersetzung des Komplexes das Ferrisalz jener Säuren.

Dagegen war es möglich, eine Reihe von pyridinhaltigen Ferriacetylacetonverbindungen darzustellen, und zwar Chloride, Rhodanide, Rhodanidchloride und Rhodanidacetate. Wie erhielten diese auf sehr verschiedenen Wegen.

Wir beschreiben zunächst die Darstellung der Chloride.

1. Man löst wasserfreies Eisenchlorid in absolutem Alkohol und fügt Acetylaceton und Pyridin hinzu. Je nach den Mengenverhältnissen der Komponenten scheiden sich hierbei verschiedene Verbindungen aus.

2. Man löst Ferriacetat in absolutem Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure, fügt Acetylaceton und Pyridin

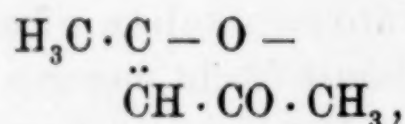
¹ *Compt. rend.* **129** (1899), 302.

hinzu und erhitzt einige Zeit am Rückflußkühler. Diese Methode hat im Gegensatz zur ersten den Vorteil, daß man die Salzsäure in beliebiger Menge zusetzen kann.

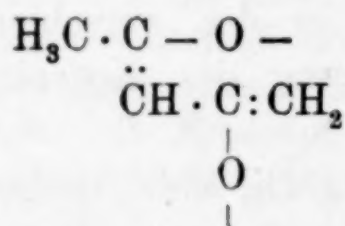
3. Man erhitzt gefälltes und bis zu einem kleinen Wassergehalt getrocknetes Eisenoxyd mit alkoholischer Salzsäure unter Zusatz von Acetylaceton und Pyridin. Bei diesem Verfahren kann man die Mengen aller Komponenten beliebig ändern und hat nicht, wie bei dem vorhergehenden, noch eine fremde Säure (Essigsäure) in der Lösung.

4. Man erhitzt Ferriacetylacetonat mit alkoholischer Salzsäure und Pyridin. Bei diesem Verfahren ist Wasser vollständig abwesend, außerdem aber kommen auf ein Eisenatom mindestens 3 Mol. Acetylaceton.

Die Zusammensetzung der nach diesen Methoden erhaltenen Chloride entspricht folgenden Formeln, wobei wir den Enolrest des Acetylacetons, nämlich



mit ac bezeichnen. Hierbei sättigt 1 Mol. Acetylaceton eine Hauptvalenz des Eisens. In einem Falle wurde aber beobachtet, daß 1 Mol. Acetylaceton 2 Hauptvalenzen des Eisens absättigt. Dann muß doppelte Enolisierung des Acetylacetons angenommen werden und wir kennzeichnen diesen doppelten Enolrest



in den Formeln durch acac.

Wenn sich dagegen ein ganzes Mol. Acetylaceton, wie das Ammoniak in den Metallammoniakverbindungen, durch eine Nebenvalenz eines der beiden Sauerstoffatome mit dem Eisen verbindet, schreiben wir acH. In diesem letzteren Falle bleibt es unentschieden, ob das Acetylaceton in der Enol- oder Ketoform gebunden ist.

1. $\text{Fe}_4(\text{ac})_4\text{Cl}_8\text{Pyr}_8$.¹
2. $\text{Fe}_4(\text{ac})_8\text{Cl}_4\text{Pyr}_4$.
3. $\text{Fe}_4(\text{ac})_4(\text{acH})_4\text{Cl}_8\text{Pyr}_4$.

¹ Pyr = Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

4. $\text{Fe}_4(\text{ac})_4(\text{acH})_3\text{Cl}_8\text{Pyr}_5$.
5. $\text{Fe}_4(\text{ac})_8(\text{acH})\text{Cl}_4\text{Pyr}_3$.
6. $\text{Fe}_4(\text{ac})_9\text{Cl}_2(\text{OH})\text{Pyr}_3$.

Da die Moleküle einiger dieser Verbindungen der Analyse zufolge mindestens vier Eisenatome enthalten, haben wir auch die anderen mit vier Eisenatomen formuliert, obgleich nach den Ergebnissen der Analyse bei mehreren eine Formel mit einem Eisenatom hätte aufgestellt werden können. Die Gründe hierfür werden wir weiter unten erörtern.

Die Einheitlichkeit dieser Verbindungen geht auch bei den komplizierter Gebauten daraus hervor, daß sie jeweils aus Lösungen verschiedener Zusammensetzung erhalten wurden. Mehrere lassen sich auch unzersetzt aus Alkohol umkristallisieren.

Sämtliche Verbindungen stellen kristallisiert im auffallenden Lichte schwarzglänzende Körper dar. Der erste bildet, direkt erhalten, unter dem Mikroskop warzenförmige Aggregate, aus geeigneten Lösungsmitteln (vgl. unten im experimentellen Teil S. 121) kristallisiert er in violett durchscheinenden, gerade abgeschnittenen Doppelpyramiden (Oktaedern?). Er gibt auf Ton einen violetten Strich. Alle übrigen bilden schöne Täfelchen von der Form eines Rhomboids, ähnlich den TEICHMANNschen Blutkristallen. Von diesen sind der dritte und vierte unter dem Mikroskop stark dichroitisch rotviolett, der zweite schwach. Der Strich von diesen ist ebenfalls rotviolett. Der fünfte und sechste sind unter dem Mikroskop rot durchscheinend ohne jedes violett und geben einen roten Strich; sie gleichen in dieser Hinsicht dem gewöhnlichen Ferriacetylacetonat.

In Wasser ist keine der Verbindungen unzersetzt löslich, man bekommt unter Abscheidung von Ferrihydroxyd rote Lösungen, und zwar fällt um so mehr Ferrihydroxyd aus, je pyridinreicher die Verbindungen sind.

In Alkohol sind sie sämtlich mit tiefroter Farbe löslich. Indessen lassen sich nur der erste, dritte und vierte unzersetzt daraus umkristallisieren, aus dem zweiten, fünften und sechsten entstehen Ferriacetylacetonat und der dritte.

In Äther sind sie wenig löslich mit roter Farbe, ebenso in einem Gemenge von Chloroform und Benzol; aus diesem läßt sich nur der erste unzersetzt umkristallisieren, bei den anderen erhält man Umlagerungsprodukte.

In Pyridin sind sie alle mit roter Farbe löslich, aber nur der erste kristallisiert aus dieser Lösung unverändert wieder aus, sämtliche anderen verwandeln sich in Pyridin in den violetten, denn dieser scheidet sich aus allen diesen Lösungen aus.

Aus Eisessig lassen sich die Verbindungen nicht unzersetzt umkristallisieren.

Verdünnte Salpetersäure löst mit violetter Farbe, was wohl auf der Bildung derselben Verbindung beruht, welche, wie oben S. 109 erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferriacetylacetonat entsteht. Das Auftreten dieser Violett-färbung bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf eine unter den oben angegebenen Bedingungen erhaltene Verbindung ist ein Beweis für die Anwesenheit von Acetylaceton.

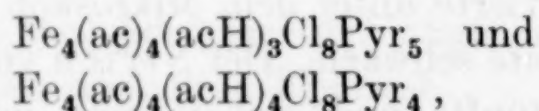
Wie Salpetersäure, so lösen auch verdünnte Schwefelsäure und Überchlorsäure mit violetter Farbe.

Verdünnte Salzsäure löst unter Zersetzung zu Ferrichlorid.

Verdünnte Essigsäure löst mit roter Farbe.

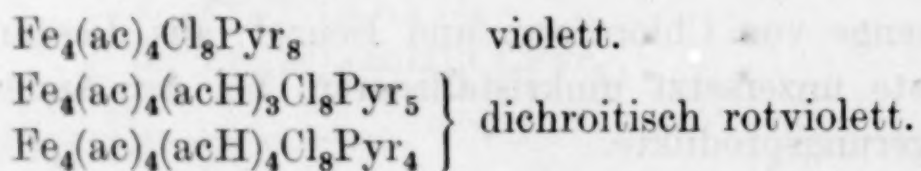
Wir führen nun zunächst die Gründe für die Formulierung aller dieser Verbindungen mit vier Eisenatomen (vgl. oben S. 110) an.

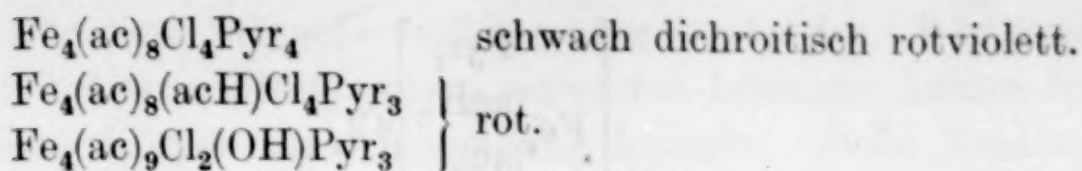
Fürs erste scheiden sich die beiden dichroitischen Verbindungen der Zusammensetzung



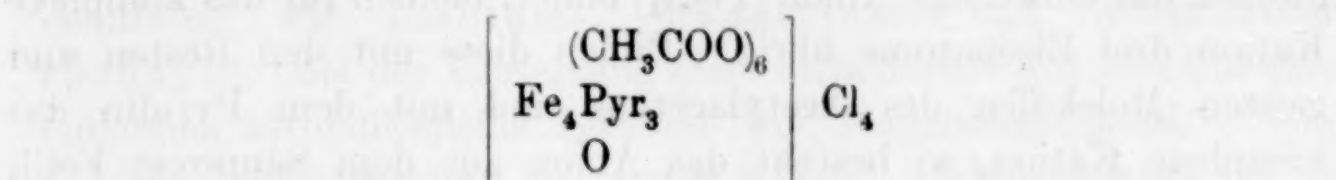
von denen die zweite auch mit einem Eisenatom formuliert werden könnte, aus Lösungen ähnlicher Zusammensetzung aus. Dabei läßt sich die erste, die nur mit vier Eisenatomen formuliert werden kann, aus Alkohol unzersetzt umkristallisieren, so daß an ihrer Einheitlichkeit kein Zweifel ist. Es wäre nun aber auffallend, wenn bei so nahe verwandten Verbindungen die eine einen Komplex mit vier, die andere einen solchen mit einem Eisenatom enthielte.

Sodann müssen diese Körper, die nach ihrem Gesamthabitus (Farbe, Löslichkeit) zueinander gehören, ähnliche Komplexe mit einer gleichen Anzahl von Eisenatomen enthalten. Die Farbe geht bei ihnen von violett durch violettrot allmählich in rot über, und zwar in dem Maße, als der Gehalt an Acetylaceton in ihnen steigt:



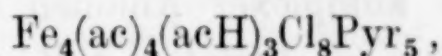


Endlich existieren komplexe Eisenkationen, welche zweifellos vier Eisenatome enthalten, unter den pyridinhaltigen Ferriacetaten, von denen das braune, oktaedrische Hexaacetatotripyridin-oxo-tetraferri-tetrachlorid¹



erwähnt sei.

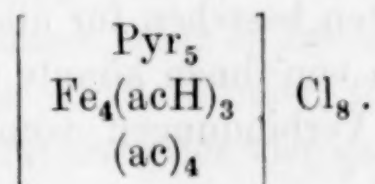
Was die Konstitution dieser Verbindungen betrifft, so kommen zahlreiche Möglichkeiten in Betracht. Um ein Bild hiervon zu geben, erörtern wir am Falle des rotvioletten Körpers Nr. 4 in der Liste S. 111



welche Komplexe für ihn in erster Linie in Betracht kommen.

Er könnte

1. ein komplexes Kation enthalten, welches aus den vier Eisenatomen, den Acetylacetonresten sowie den ganzen Molekülen Acetylaceton und ferner den Pyridinmolekülen besteht, während die acht Chloratome das Anion bilden:

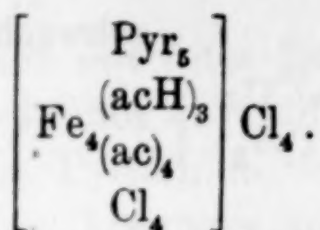


Die zwölf Hauptvalenzen der vier Eisenatome sind gesättigt durch vier Reste Acetylaceton (ac) in direkter Bindung und acht Chloratome in indirekter Bindung.

Es könnten aber

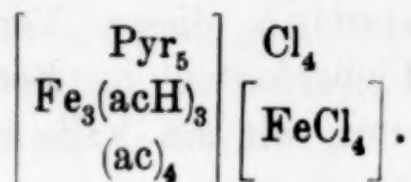
2., wenn man bei der Annahme des komplexen Kations aus vier Eisenatomen bleibt, von den acht Chloratomen eine Anzahl zum komplexen Kation gehören, z. B. vier, was folgender Formel entspräche:

¹ R. F. WEINLAND und CHR. BECK, Z. anorg. Chem. 80 (1913), 430.



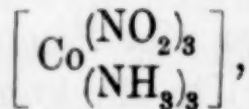
Es könnte aber

3. die Verbindung sowohl aus komplexem Kation, als auch aus komplexem Anion bestehen. Wenn ein Eisenatom mit vier Chloratomen das einwertige Anion $[\text{FeCl}_4]$ bildet, bleiben für das komplexe Kation drei Eisenatome übrig. Bilden diese mit den Resten und ganzen Molekülen des Acetylacetons und mit dem Pyridin das komplexe Kation, so besteht das Anion aus dem Säurerest FeCl_4 und vier Chloratomen:



Bei der Annahme komplexer Anionen und Kationen gibt es noch viele Möglichkeiten, es könnten z. B. zwei Reste FeCl_4 vorhanden sein, was zur Folge hätte, daß für das komplexe Kation nur noch zwei Eisenatome übrig blieben. Oder es könnte sich um Eisenchloroanionen handeln, welche aus einem Eisenatom und fünf oder sechs Chloratomen bestehen. Des weiteren könnte das komplexe Anion außer den Chloratomen noch Reste Acetylaceton und sogar noch Pyridinmoleküle enthalten, und endlich könnten auch in diesem Falle Chloratome im komplexen Kation sich befinden.

Ähnliche Möglichkeiten bestehen für alle übrigen Verbindungen; für die an Chlor ärmeren von ihnen könnte außerdem noch in Frage kommen, ob sie nicht Verbindungen vom Typus des Trinitro-triammin-Kobalts,



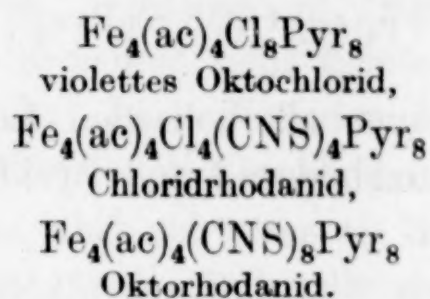
vorstellen, also nicht aus Kation und Anion bestehen.

Wir suchten fürs erste die Frage nach dem Vorhandensein eines komplexen Kations zu beantworten. Enthielten die Verbindungen ein solches, dann mußte das Anion, bestand es aus Chloratomen oder etwa aus einem Eisenchlorokomplex, durch andere Säuren ersetzbar sein. Um dies festzustellen, ließen wir auf die Verbindungen in alkoholischer Lösung Lithiumnitrat, -bromid, -jodid und -perchlorat und Natriumchloroplatinat ein-

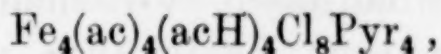
wirken. Alle diese Versuche verliefen aber ergebnislos. Wir konnten aus den mit diesen Lithiumsalzen versetzten Lösungen keinen festen einheitlichen Körper zur Abscheidung bringen. Beim Zusatz des Natriumchloroplatinats zu den alkoholischen Lösungen der Verbindungen schied sich sofort das schwerlösliche Pyridinchloroplatinat aus.

Dagegen hatten wir bei dem Versuch, die Chloratome durch Rhodan zu ersetzen, Erfolg. Als alkohollösliche Rhodanide benützten wir Lithium-, Magnesium- und Ammoniumrhodanid. Bei der Umsetzung dieser Rhodanide mit den Chloriden entstehen alkohollösliches Lithium- und Magnesiumchlorid.

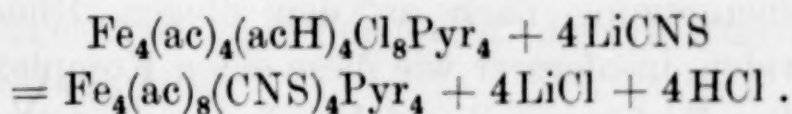
Bei der Einwirkung von 4 und 8 Mol. Lithiumrhodanid auf den violetten Körper (Nr. 1 der Liste S. 110) findet ein Ersatz von 4 Chloratomen durch 4 Rhodanreste, bei der Einwirkung von 16 Mol. Rhodanlithium ein solcher von sämtlichen acht Chloratomen durch acht Rhodanreste statt, während alles andere sich gleich bleibt:



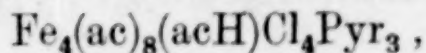
Aus dem rotvioletten Körper Nr. 3 der Liste S. 110,



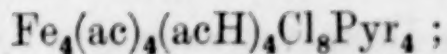
werden durch Einwirkung von 4, 8 und 16 Mol. Rhodanlithium die 8 Chloratome eliminiert, aber es treten nur 4 Rhodanreste dafür ein. Der Austritt von 4 Chloratomen findet hierbei so statt, daß diese mit 4 Wasserstoffatomen der vier ganzen Acetylacetonmoleküle als Chlorwasserstoff sich von der ursprünglichen Verbindung abtrennen, wobei die 4 Acetylacetonmoleküle enolisiert werden:



Das rote Tetrachlorid Nr. 5 der Liste S. 111,



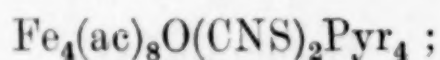
zerfällt, wie oben S. 111 erwähnt, in alkoholischer Lösung in Ferriacetylacetonat einerseits und andererseits in den violettroten Körper Nr. 3:



dieses letztere Chlorid gibt aber, wie eben ausgeführt wurde, unter der Einwirkung von 4 und 8 Molekülen Lithiumrhodanid ein Rhodanid mit nur 4 Rhodanresten. Es ist daher verständlich, daß das rote Tetrachlorid Nr. 5 in alkoholischer Lösung mit Lithiumrhodanid das obenerwähnte Tettrarhodanid gibt.

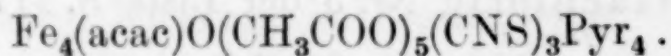
Diese Rhodanide sind durch Schwerlöslichkeit und Kristallisationskraft ausgezeichnet. Wir vermuteten daher, daß man sie selbst oder ihnen verwandte Rhodanide auch direkt von Ferrisalzen aus darstellen könnte und fanden in der Tat, daß man das obenerwähnte Tettrarhodanid in alkoholischer Lösung aus Ferriacetat, Acetylaceton, Pyridin und Lithium-, Magnesium- oder Bariumrhodanid in guter Ausbeute und leicht erhalten kann, und zwar bildet es sich unter sehr wechselnden Mengenverhältnissen der Komponenten.

Außerdem beobachteten wir ein weiteres Rhodanid der Zusammensetzung



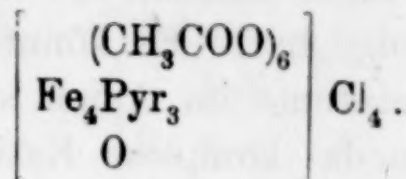
es scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat, Acetylaceton, Ammoniumrhodanid und Pyridin in bestimmtem Verhältnis aus.

Des ferneren fanden wir, daß aus alkoholischen Lösungen von Ferriacetat, Acetylaceton, Pyridin und Rhodanammon je nach deren Mengenverhältnissen Verbindungen auskristallisieren, welche außer Rhodan noch Essigsäure enthalten. Es scheint mehrere solcher Rhodanidacetate zu geben und man erhält aus einer und derselben Lösung zuweilen verschiedene Körper, so daß ihre Bildungsbedingungen erst noch genauer untersucht werden müssen. Wir beschreiben im folgenden nur einen von ihnen, den man bei einem bestimmten Mengenverhältnis der Komponenten immer wieder erhält, und der zweifellos einheitlich ist. Er gehört seiner Zusammensetzung nach zu den obigen Rhodaniden bzw. Rhodanidchloriden, insofern er wie diese einen Komplex mit 4 Eisenatomen enthält. Es kommt ihm folgende Zusammensetzung zu:



Die 12 Hauptvalenzen der 4 Eisenatome sind durch 5 Essigsäurereste, 3 Rhodanreste, 1 Sauerstoffatom und 1 Mol. doppelt enolisierten Acetylacetons abgesättigt. Daß ganze Sauerstoffatome in solchen Komplexen Hauptvalenzen des Eisens absättigen, wurde

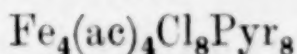
auch bei den pyridinhaltigen Acetato-Ferri-Basen beobachtet, z. B. beim Hexaacetato-tripyridin-oxo-tetraferri-tetrachlorid¹



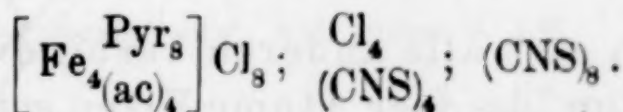
Neu ist die doppelte Enolisierung des Acetylacetons (vgl. oben S. 110). Bei einfacher Enolisierung müßte, damit die Valenzen des Eisens gesättigt sind, außer dem Sauerstoff noch eine Hydroxylgruppe in das Molekül geschrieben werden. Aber die analytischen Werte stimmen nicht zu dieser Annahme.

Sämtliche Rhodanide bilden sehr schöne, strahlige Kristalldrusen mit grünem Oberflächenglanz (das Rhodanidacetat kristallisiert in schwarzbraunen Krusten). Zerrieben stellen sie dunkelbraunrote Pulver dar. Ebenso gefärbt ist der Strich. Unter dem Mikroskop sind die kleinsten Splitterchen braunrot durchscheinend. Violette Farbe oder Dichroismus zeigt keines. In Wasser sind die Rhodanide schwer löslich. In verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich mit der tiefroten Farbe des Ferrirhodanids. In Alkohol lösen sie sich mit roter Farbe, aber schwerer als die Chloride.

Aus diesen bis jetzt vorliegenden Beobachtungen lassen sich sichere Schlüsse auf die Konstitution der beschriebenen Chloride und Rhodanide nicht ziehen. Daß man im violetten Chlorid



von den acht Chloratomen sowohl vier als alle acht durch Rhodan ersetzen kann, ohne Änderung der anderen Bestandteile des Moleküls, führt zur Ansicht, daß die gesamten acht Chloratome im Anion sich befinden und durch Rhodan schrittweise ersetzbar sind. Das Kation würde hiernach aus den vier Eisenatomen, den vier Acetylacetonresten und den acht Pyridinmolekülen bestehen (vgl. oben S. 113):

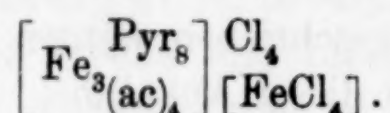


Indessen sollte in diesem Falle die violette Farbe des Chlorids erhalten geblieben sein, sie ist aber schon in dem braunroten Chlorid-

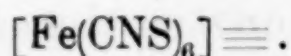
¹ WEINLAND und BECK, Z. anorg. Chem. 80 (1913), 406.

rhodanid völlig verschwunden. Es wäre allerdings möglich, daß Chloratome im komplexen Kation sich befinden (vgl. oben S. 113), und daß deren Ersatz durch Rhodan die Bildung eines anders gefärbten Kations zur Folge hat. Es könnte aber auch sein, daß, obgleich sämtliche Chloratome im Anion sich befinden, doch ein Teil der Rhodanreste in das komplexe Kation einrückt.

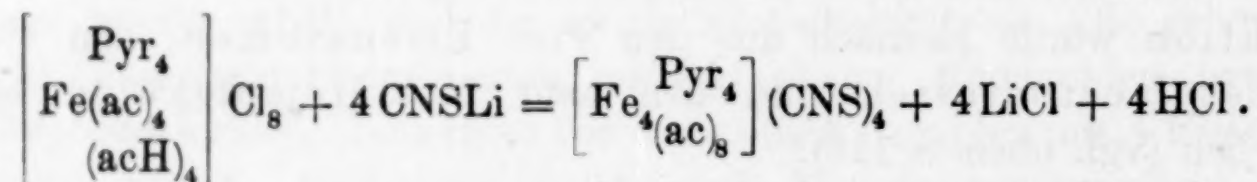
Dagegen ist es wenig wahrscheinlich, daß im violetten Chlorid das Anion durch einen Eisenchlorokomplex gebildet wird, wie etwa bei folgender Formulierung (vgl. oben S. 114):



In dieser Verbindung müßte der Rest $[\text{FeCl}_4]$ durch einen Rhodanrest ersetzt werden können und außerdem noch die vier Chloratome. Man müßte also im ersten Falle einen Körper erhalten, der auf drei Eisenatome einen Rhodanrest und vier Chloratome enthält, und im zweiten Falle auf drei Eisenatome fünf Rhodanreste. Nur in dem Falle, daß die vier Chloratome des Komplexes $[\text{FeCl}_4]$ durch Rhodan ersetzt werden könnten, würden unsere Befunde mit dieser Formel vereinbar sein. Das komplexe Anion $\text{Fe}(\text{CNS})_4$ ist jedoch bis jetzt noch nicht beobachtet worden, man kennt nur das dreiwertige Anion



Auch der Übergang des violettroten Chlorids Nr. 3 mit acht Chloratomen in das braunrote Tetrarhodanid (S. 115) läßt sich mit der Annahme eines komplexen Kations und der Stellung sämtlicher Chloratome im Anion gut erklären, wobei auch der Farbwechsel verständlich wird, da vier ganze Acetylacetonmoleküle in Enolreste übergehen:



Man kann nun auch alle anderen Verbindungen mit einem komplexen Kation, das vier Atome Eisen enthält, formulieren. Da hierdurch ein anschaulicheres Bild von den Verbindungen gewonnen wird, als es die Bruttoformeln geben, haben wir sie in der folgenden Tabelle in diesen Formeln nebst den zugehörigen Bruttoformeln aufgeführt.

- | | Farbe
unter dem Mikroskop |
|---|------------------------------------|
| 1. $\text{Fe}_4(\text{ac})_4\text{Cl}_8\text{Pyr}_8 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_8}_{(\text{ac})_4} \right] \text{Cl}_8$ | violett |
| 2. $\text{Fe}_4(\text{ac})_4(\text{acH})_4\text{Cl}_8\text{Pyr}_4 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_4}_{(\text{ac})_4(\text{acH})_4} \right] \text{Cl}_8$ | dichroitisch
rotviolett |
| 3. $\text{Fe}_4(\text{ac})_4(\text{acH})_3\text{Cl}_8\text{Pyr}_5 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_5}_{(\text{ac})_4(\text{acH})_3} \right] \text{Cl}_8$ | dichroitisch
rotviolett |
| 4. $\text{Fe}_4(\text{ac})_8\text{Cl}_4\text{Pyr}_4 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_4}_{(\text{ac})_8} \right] \text{Cl}_4$ | schwach dichroitisch
rotviolett |
| 5. $\text{Fe}_4(\text{ac})_8(\text{acH})\text{Cl}_4\text{Pyr}_3 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_3}_{(\text{ac})_8(\text{acH})} \right] \text{Cl}_4$ | rot |
| 6. $\text{Fe}_4(\text{ac})_9(\text{OH})\text{Cl}_2\text{Pyr}_3 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_3}_{(\text{ac})_9\text{OH}} \right] \text{Cl}_2$ | rot |
| 7. $\text{Fe}_4(\text{ac})_4\text{Cl}_4(\text{CNS})_4\text{Pyr}_8 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_8}_{(\text{ac})_4} \right] \text{Cl}_4(\text{CNS})_4$ | braunrot |
| Chloridrhodanid, aus Nr. 1 mit 4 oder 8 Mol CNSLi. | |
| 8. $\text{Fe}_4(\text{ac})_4(\text{CNS})_8\text{Pyr}_8 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_8}_{(\text{ac})_4} \right] (\text{CNS})_8$ | braunrot |
| Oktorhodanid, aus Nr. 1 mit 16 Mol CNSLi. | |
| 9. $\text{Fe}_4(\text{ac})_8(\text{CNS})_4\text{Pyr}_4 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_4}_{(\text{ac})_8} \right] (\text{CNS})_4$ | braunrot |
| Tettrarhodanid, aus Nr. 2 und Nr. 5 mit CNSLi,
sowie aus Ferriacetat usw., vgl. unten S. 134. | |
| 10. $\text{Fe}_4(\text{ac})_8\text{O}(\text{CNS})_3\text{Pyr}_4 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_4}_{(\text{ac})_8\text{O}} \right] (\text{CNS})_3$ | braunrot |
| Dirhodanid, aus Ferriacetat usw., vgl. unten S. 136. | |
| 11. $\text{Fe}_4(\text{acac})\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{CNS})_3\text{Pyr}_4 = \left[\text{Fe}_4^{\text{Pyr}_4}_{\text{acac}(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{O}} \right] (\text{CNS})_3$ | braun-
rot |
| Rhodanidacetat, aus Ferriacetat, CNSNH ₄ usw., vgl. unten S. 137. | |

Wie man sieht, ist die Summe der Acetylaceton- und Pyridinmoleküle im komplexen Kation bei der Mehrzahl der Verbindungen gleich zwölf, eine Ausnahme machen die sechste, die zehnte und die elfte. Wir bemerken aber nochmals, daß diese Konstitutionsformeln noch nicht zweifelsfrei festgestellt sind. Da diese Verbindungen die ersten ihrer Art sind, kann auch kein Analogieschluß von anderen auf sie gemacht werden.

Diese komplexen Kationen gehören in der Systematik zu den sogenannten mehrkernigen Metallammoniakverbindungen. Der Zusammenhalt des komplexen Kations wird durch Nebenvalenzen der Sauerstoffatome des Acetylacetons und durch Nebenvalenzen des Eisens bewirkt, ähnlich wie derjenige des komplexen Triferri-Hexaacetato-Kations, das den roten Ferriacetaten zugrunde liegt, durch Nebenvalenzen eines der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe und durch Nebenvalenzen des Eisens zustande kommt.¹

Experimenteller Teil.

1. Violettes Chlorid $[\text{Fe}_4(\text{ac}_4)\text{Pyr}_8]\text{Cl}_8$.

Vgl. oben S. 110 ff. und 119.

Diese Verbindung kann man sowohl vom Eisenchlorid als vom Ferriacetat, Ferriacetylacetonat und Ferrioxyd aus nach den oben, S. 109 u. 110, angegebenen Darstellungsmethoden bei bestimmten Mengenverhältnissen der Komponenten erhalten. Am besten geht man indessen vom Ferrichlorid aus. Das folgende Schema gibt an, welche der Verbindungen bei wechselnden Mengen der Komponenten sich ausscheiden. Die horizontalen Zahlen oben bedeuten Mol. Acetylaceton, die vertikalen links Mol. Pyridin, die übrigen Zahlen die Nummern der sich ausscheidenden Verbindungen nach der Liste von S. 119 und nach der Numerierung im experimentellen Teil.

Eisenchlorid (wasserfrei) 1 Mol.
Mol. Acetylaceton.¹

		1	2	3	4	5
Mol. Pyridin	1	1	2 und 3	3	3	3
	2	1	2 und 3	2	2	2
	3	1		5		
	4	1		5		
	5	1	1	1		
	6 bis 10	1				

¹ S. A. WERNER, Neuere Anschauungen usw. 3. Aufl., Braunschweig 1913, S. 282.

Die beste Ausbeute erhält man beim molekularen Verhältnis 1 Eisenchlorid : 1 Acetylaceton : 5 Pyridin.

Man löst 6.5 g wasserfreies Eisenchlorid ($\frac{4}{100}$ Mole) in 100 ccm absolutem Alkohol, filtriert die Lösung und fügt 4 g Acetylaceton ($\frac{4}{100}$ Mole) sowie 16 g Pyridin ($\frac{20}{100}$ Mole) hinzu. Die Abscheidung des Körpers beginnt sogleich. Man saugt nach einigen Stunden ab, wäscht mit absolutem Alkohol und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Will man andere Mengenverhältnisse der Komponenten benutzen, so löst man immer zunächst das Eisenchlorid in der oben angegebenen Menge Alkohol.

Vom Ferriacetylacetonat aus läßt sich der Körper darstellen, indem man auf 1 Mol. desselben 5 Mol. Chlorwasserstoff und 8 Mol. Pyridin einwirken läßt.

Man löst 3.5 g Ferriacetylacetonat¹ ($\frac{1}{100}$ Mol) in 25 ccm absolutem Alkohol und 25 ccm alkoholischer Salzsäure, von der 5 ccm $\frac{1}{100}$ Mol HCl enthalten (= $\frac{5}{100}$ Mole HCl), und fügt 6.4 g Pyridin ($\frac{8}{100}$ Mole) hinzu. Die Kristallisation der Verbindung beginnt sogleich.

Aus Eisenoxyd läßt sich die Verbindung darstellen, wenn man 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Acetylaceton, 4 Mol. HCl und 4 Mol. Pyridin behandelt.

Wir erhitzen z. B. 2.2 g eines gefällten und über Schwefelsäure getrockneten Eisenoxyds, von dem 2.2 g $\frac{1}{100}$ Mol Fe_2O_3 entsprachen, mit 2 g Acetylaceton ($\frac{2}{100}$ Molen), 20 ccm der obigen alkoholischen Salzsäure ($\frac{4}{100}$ Mole), 3.2 g Pyridin ($\frac{4}{100}$ Mole) und 25 ccm Alkohol am Rückflußkühler etwa eine Stunde, filtrierten vom ungelösten Eisenoxyd ab, worauf beim Erkalten die Verbindung sich abscheidet.

Will man vom Ferriacetat ausgehen, so muß man auf 1 Atom Eisen 2 Mol. Acetylaceton, 3 Mol. HCl und 10 Mol. Pyridin nehmen.

Man löst z. B. 4.4 g Ferriacetat² ($\frac{2}{100}$ g Atome Fe) in 25 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm der obigen alkoholischen Salzsäure, fügt 4 g Acetylaceton ($\frac{4}{100}$ Mole) hinzu, filtriert und setzt 16 g Pyridin ($\frac{20}{100}$ Mole) hinzu. Die Kristallisation beginnt bald.

Die Verbindung bildet schwarzglänzende Kristallaggregate. Bei langsamer Kristallisation aus Pyridin oder aus einem Gemenge gleicher Volumina Chloroform und Benzol erhält man sie in sehr schönen, teilweise abgeschnittenen, vierseitigen Doppelpyramiden (Oktaedern?). Unter dem Mikroskop sind kleine Splitterchen violett durchscheinend. Zerrieben stellt das Chlorid ein schwarzviolett

¹ Zur Darstellung des Ferriacetylacetonats, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO:CH.CO.CH}_3)_3$, fügt man zur konzentrierten wässrigen Lösung von Eisenchlorid die berechnete Menge Acetylaceton und fügt unter Umschütteln überschüssiges Natriumacetat hinzu. Der abgeschiedene Körper wird mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen.

² Etwa $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$ (Mol-Gew. 642). *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 250. Für $\frac{1}{100}$ g-Atom Eisen muß man 2.2 g dieses Acetates nehmen.

Pulver dar, der Strich ist reinviolett. Aus Alkohol, auch aus Pyridin, sowie aus einem Gemenge von Chloroform und Benzol läßt es sich unzersetzt umkristallisieren. Die Löslichkeit in Äther usw., ferner das Verhalten gegen Wasser und Säuren vgl. oben S. 111 u. 112. In diesem Oktochlorid lassen sich vier und die gesamten acht Chloratome durch Rhodan ersetzen (vgl. unten Nr. 7, S. 132 und Nr. 8, S. 133).

Analysen.

Das Eisen wurde, wenn es bei diesen und den folgenden Verbindungen maßanalytisch bestimmt wurde, nach CHR. BECK¹ durch Destillation mit Jodkalium in salzsaurer Lösung und Titration des abdestillierten Jods mit $\frac{1}{20}$ n.-Natriumthiosulfat bestimmt.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Eisens wurden die Verbindungen in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Eisen mit Ammoniak gefällt.

Das Chlor wurde teils gewichtsanalytisch bestimmt durch Fällung in gewöhnlicher Weise in salpetersaurer Lösung, teils titrimetrisch; hierzu mußte, da Acetylaceton mit Eisen in schwach salpetersaurer Lösung Violettfröbung gibt (vgl. oben S. 109), das Acetylaceton vorher vertrieben werden. Wir lösten die Verbindung in verdünnter Salpetersäure, fügten $\frac{1}{10}$ n.-Silbernitrat im Überschuß hinzu und erhitzten nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure solange auf dem Wasserbad, bis die violette Farbe verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde in bekannter Weise mit $\frac{1}{10}$ n.-Rhodanammonium zurücktitriert.

Das Pyridin wurde aus alkalischer Lösung im Ammoniakdestillationsapparat in eine Vorlage destilliert und direkt mit $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure titriert. Als Indikator diente Methylorange. Hierbei wurde auf eine Farbennuance titriert, welche durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zu einer Pyridinlösung bekannten Gehaltes zustande kommt.²

Gelegentlich wurde diese Pyridinbestimmung durch eine Stickstoffbestimmung nach DUMAS kontrolliert.

Die folgenden Tabellen enthalten die verschiedenen Darstellungsweisen der Verbindung und die entsprechenden analytischen Werte.

Zusammensetzung der Lösungen, aus denen die Verbindung sich ausschied.

	FeCl ₃	Acetylaceton	Pyridin	HCl
	Mol.	Mol.	Mol.	Mol.
a.	1	1	1	—
b.	1	1	2	—
c.	1	1	3	—
d.	1	1	4	—
e.	1	1	5	—
f.	1	1	10	—
g.	1	2	5	—
h.	1	3	5	—

¹ Chem. Ztg. (1913), 1330; Z. anorg. Chem. 80 (1913), 427.

² WEINLAND und BECK, Z. anorg. Chem. 80 (1913), 428.

	Ferriacetyl- acetonat Mol.	Acetyl- aceton Mol.	Pyridin Mol.	HCl Mol.
i.	1	—	8	5
	Fe ₂ O ₃ Mol.			
k.	1	2	4	4
	Ferriacetat Atome Fe			
l.	1	2	10	3
m.	Salz aus Alkohol umkristallisiert.			
n.	Salz aus Pyridin umkristallisiert.			
o.	Salz aus einem Gemenge gleicher Volumina Chloro- form und Benzol umkristallisiert.			

Gefundene Prozenze.

	Fe	Cl	Pyr	C	H	N
a.	14.62	18.55	42.9			
b.	14.93	18.49	42.2			
c.	14.75	18.30	41.4			
d.	—	—	42.1			
e.	14.84	18.50	42.1	46.50	4.61	7.64
f.	14.82	18.22	42.6			
g.	14.76	18.58	42.7			
h.	14.98	18.71	42.4			
i.	14.30	18.18	40.5			
k.	14.64	18.51	40.0			
l.	—	—	40.1			
m.	15.24	18.67	42.8			
n.	14.23	18.90	42.7	46.55	4.83	7.73
o.	14.41	18.41	40.3			

Berechnet für Fe₄(ac)₄Pyr₈Cl₃(1535.4):

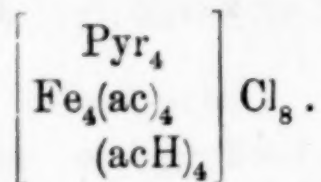
14.55	18.48	41.19	46.89	4.46	7.30
-------	-------	-------	-------	------	------

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

Substanz	¹ / ₂₀ n.- S ₂ O ₃ Na ₂	Fe ₂ O ₃	Substanz	¹ / ₁₀ n.- AgNO ₃	AgCl	Substanz	¹ / ₁₀ n.- HCl
g	ccm	g	g	ccm	g	g	ccm
a. 0.2394	12.52	—	0.3433	17.96	—	0.2872	15.6
b. 0.2177	11.60	—	0.1114	5.81	—	0.3285	17.54
c. 0.2591	13.69	—	0.2292	11.83	—	0.2409	12.63
d. —	—	—	—	—	—	0.3282	17.48
e. 0.2003	—	0.0425	0.2003	—	0.1498	0.3332	17.75
f. 0.2559	—	0.0542	0.2559	—	0.1886	0.5005	27.64
g. 0.1625	8.59	—	0.1571	8.18	—	0.4310	23.84
h. 0.1376	7.38	—	0.2008	10.60	—	0.2216	11.89
i. 0.4539	23.24	—	0.1942	9.96	—	0.4035	20.66
k. 0.2083	—	0.0436	0.2083	—	0.1559	0.3161	15.99
l. —	—	—	—	—	—	0.4323	21.93
m. 0.2170	—	0.0473	0.2170	—	0.1638	0.3039	16.46
n. 0.1603	—	0.0326	0.1603	—	0.1225	0.2987	16.14
o. 0.1267	—	0.0261	0.1267	—	0.0943	0.3521	17.97

0.1977 g	Salz e	lieferten	0.3371 g CO ₂	und	0.0813 g H ₂ O
0.1814 g	„ e	„	12.3 ccm N	(15 ¹ / ₂ °, 740 mm)	
0.1424 g	„ u	„	0.2427 g CO ₂	und	0.0614 g H ₂ O
0.2004 g	„ u	„	13.6 ccm N	(15°, 730 mm).	

2. Rotvioletttes Chlorid.



Vgl. oben S. 110, 112, 115, 119.

Diese Verbindung kann sowohl vom Eisenchlorid aus, als auch vom Ferriacetat, Eisenoxyd und Ferriacetylacetonat aus dargestellt werden.

Die Zusammensetzung der Lösungen, aus denen sie sich ausscheidet, wenn man Eisenchlorid verwendet, geht aus der Tabelle auf S. 120 hervor.

Wenn man vom Ferriacetat, Eisenoxyd und Ferriacetylacetonat ausgeht, erhält man die Verbindung aus Lösungen, welche die Komponenten in molekularen Verhältnissen enthalten (Salzsäure in alkoholischer Lösung), die unten S. 125 unter „Analysen“ angegeben sind.

Zur Darstellung mittels Eisenchlorids verfährt man am besten folgendermaßen: Man löst 3.24 g wasserfreies Eisenchlorid ($\frac{2}{100}$ Mole) in 50 ccm absolutem Alkohol, fügt 6 g Acetylaceton ($\frac{6}{100}$ Mole) und 3.2 g Pyridin ($\frac{4}{100}$ Mole) hinzu und filtriert. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung im Laufe von einigen Tagen in guter Ausbeute und sehr schön kristallisiert aus. Will man zur Darstellung der Verbindung ein anderes der oben, S. 120, angegebenen Mengenverhältnisse, bei denen man sie erhält, benutzen, so löst man jedesmal die $\frac{2}{100}$ Mole Eisenchlorid in 50 ccm absolutem Alkohol und verfährt weiter wie angegeben.

Ebenso gut läßt sich der Körper vom Ferriacetat aus darstellen. Man erhitzt 4.4 g Ferriacetat¹ ($\frac{2}{100}$ Atome Fe) mit 2 g Acetylaceton ($\frac{2}{100}$ Mole), 20 ccm alkoholischer Salzsäure ($\frac{4}{100}$ Mole), 1.6 g Pyridin ($\frac{2}{100}$ Mole) und 25 ccm absolutem Alkohol solange am Rückflußkühler, bis fast alles gelöst ist und filtriert.

Zur Darstellung des Salzes aus Eisenoxyd verfahren wir folgendermaßen: Wir erhitzen 2.2 g des beim violetten Körper benützten Eisenoxyds (vgl. oben S. 121) ($\frac{1}{100}$ Mol) mit 4 g Acetylaceton ($\frac{4}{100}$ Mole), 20 ccm alkoholischer Salz-

¹ Vgl. oben S. 121 Anm. 2.

säure ($\frac{4}{100}$ Mole), 1.6 g Pyridin ($\frac{2}{100}$ Mole) und 25 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang am Rückflußfühler und filtrierten die Lösung nach dem Erkalten.

Bei Verwendung von Ferriacetylacetonat zur Darstellung des Salzes löst man 3.5 g desselben ($\frac{1}{100}$ Mol) in 25 ccm absolutem Alkohol und fügt 15 ccm alkoholische Salzsäure ($\frac{3}{100}$ Mole) und 1.6 g Pyridin ($\frac{2}{100}$ Mole) hinzu.

Die Verbindung bildet schwarzglänzende, sehr schön ausgebildete Täfelchen vom Umriß eines Rhomboids. Zerrieben ist sie rotviolett, der Strich ist ebenso gefärbt. Unter dem Mikroskop zeigen die Kristalle rotvioletten Dichroismus. Das Chlorid läßt sich aus Alkohol unzersetzt umkristallisieren. Das Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren vgl. oben S. 111 ff.

Aus der Lösung in einem Gemenge gleicher Volumina Chloroform und Benzol (3 g in etwa 60 ccm Lösungsgemisch) scheidet sich bei langsamem Verdunsten zuerst ein gelbgrüner, sehr gut kristallisierter Körper in geringer Menge aus, welcher das Pyridinsalz einer Eisenchlorosäure vorstellt (vgl. S. 127). Hierauf kristallisiert das violette Chlorid Nr. 1 und aus der Mutterlauge ein Gemenge von diesem mit dem gewöhnlichen roten Ferriacetylacetonat. Aus dem Verlaufe dieser Umkristallisation geht hervor, wie beweglich die Bestandteile in diesen Komplexen sind, und daß, wenn viel Acetylaceton vorhanden ist, sich leicht Ferriacetylaceton bildet.

Mit Lithiumrhodanid gibt das Chlorid das weiter unten, S. 134, beschriebene Tetrarhodanid Nr. 9. In einer Lösung von Pyridin verwandelt es sich in das violette Chlorid Nr. 1.

Analysen.

Die folgenden Tabellen enthalten die verschiedenen Darstellungsweisen der Verbindung und die entsprechenden analytischen Werte.

Zusammensetzung der Lösungen, aus denen die Verbindung sich ausschied:

	FeCl ₃	Acetylaceton	Pyridin	HCl
	Mol.	Mol.	Mol.	Mol.
a.	1	2	1	—
b.	1	2	2	—
c.	1	3	2	—
d.	1	4	2	—
e.	1	5	2	—
	Ferriacetat			
	Atome Fe			
f.	1	1	1	2
g.	1	1	1	3
h.	1	1	2	3
i.	1	2	1	2
k.	1	2	1	3
l.	1	2	2	3
m.	1	3	2	3
n.	1	3	1	2

	Fe ₂ O ₃ Mol.	Acetylaceton Mol.	Pyridin Mol.	HCl Mol.
o.	1	4	2	4
p.	1	6	2	4
q.	1	6	6	4
r.	1	6	4	4
Ferriacetyl- acetonat				
	Mol.			
s.	1	—	2	3
t. Salz c aus Alkohol umkristallisiert.				
u. Salz e aus Alkohol umkristallisiert.				

Gefundene Prozenzte.

	Fe	Cl	Pyr	C	H
a.	13.88	17.81	19.9		
b.	13.50	17.9	20.5		
c.	14.11	17.43	21.0		
	14.14	17.36	20.2		
	13.97	17.45	21.1		
	13.86	17.80	21.9		
	13.41	17.64	20.9	44.50	5.27
d.	13.51	17.60	20.5		
e.	13.67	17.43	20.8		
	—	—	19.9		
f.	13.97	17.61	19.9		
g.	—	—	19.9		
h.	13.99	17.55	22.2		
i.	14.00	17.47	20.0		
k.	—	—	20.4		
l.	14.05	17.61	19.5		
m.	13.98	17.64	19.6		
n.	13.84	17.63	19.9		
o.	14.27	17.58	20.1		
p.	14.14	17.65	21.1		
q.	14.27	17.82	20.3		
r.	14.41	17.75	20.3		
s.	14.07	17.15	20.3		
t.	13.82	17.28	20.4		
u.	{ 14.03 }	17.70	20.8		
	{ 13.97 }				

Berechnet für Fe₄(ac)₄(acH)₄Pyr₄Cl₈ (1619.2):

13.83	17.52	19.53	44.46	4.98
-------	-------	-------	-------	------

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

Sub- stanz	¹ / ₂₀ n.- S ₂ O ₃ Na ₂	Fe ₂ O ₃	Sub- stanz	¹ / ₁₀ n.- AgNO ₃	AgCl	Sub- stanz	¹ / ₁₀ n.- HCl
g	ccm	g	g	ccm	g	g	ccm
a. 0.1875	—	0.0372	0.1875	—	0.1350	0.3105	8.82
b. 0.2355	11.39	—	0.2397	12.13	—	0.2069	5.38
c. 0.4995	—	0.1008	0.4995	—	0.3520	0.2878	7.62
0.3333	—	0.0674	0.3333	—	0.2339	0.4564	11.65
0.4125	20.64	—	0.1250	6.17	—	0.2900	7.75
0.2941	14.60	—	0.2178	10.93	—	0.7058	19.58
0.2550	12.23	—	0.1350	6.72	—	0.2150	5.70
d. 0.2561	12.38	—	0.1774	8.80	—	0.4512	11.73

Sub- stanz	$\frac{1}{20}$ n.- $S_2O_3Na_2$	Fe_2O_3	Sub- stanz	$\frac{1}{10}$ n.- $AgNO_3$	$AgCl$	Sub- stanz	$\frac{1}{10}$ n.- HCl
g	ccm	g	g	ccm	g	g	ccm
e. 0.3220	15.76	—	0.1644	8.08	—	0.2784	7.32
—	—	—	—	—	—	0.9818	24.75
f. 0.2904	—	0.0580	0.2904	—	0.2067	0.3269	8.23
g. —	—	—	—	—	—	0.3491	8.82
h. 0.1570	—	0.0314	0.1570	—	0.1114	0.1572	4.30
i. 0.2263	—	0.0453	0.2263	—	0.1598	0.3740	9.47
k. —	—	—	—	—	—	0.3063	7.91
l. 0.2982	—	0.0599	0.2982	—	0.2123	0.4963	12.23
m. 0.2050	—	0.0410	0.2050	—	0.1462	0.3086	7.63
n. 0.1519	—	0.0300	0.1519	—	0.1083	0.3374	8.49
o. 0.3700	—	0.0755	0.3700	—	0.2630	0.4020	10.24
p. 0.1830	—	0.0370	0.1830	—	0.1306	0.3003	8.02
q. 0.1358	—	0.0277	0.1358	—	0.0984	0.2967	7.64
r. 0.1186	—	0.0245	0.1186	—	0.0851	0.3038	7.82
s. 0.2965	13.39	—	0.1545	7.47	—	0.2706	7.10
t. 0.1043	5.16	—	0.1093	5.38	—	0.2163	5.59
u. 0.1894	—	0.0380	0.1894	—	0.1355	0.2012	5.35
0.1703	8.52	—	—	—	—	—	—

0.1846 g Salz c lieferten 0.3012 g CO_2 und 0.0870 g H_2O .

Analysen der beim Umkristallisieren des Salzes aus einem Gemenge von Chloroform und Benzol erhaltenen Verbindungen (vgl. oben S. 125), nämlich

1. des Pyridinsalzes einer Eisenchlorosäure und
2. des violetten Salzes Nr. 1

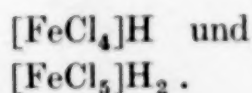
Analyse von 1.

0.1633 g Substanz lieferten 0.0397 g $Fe_2O_3 = 17.00\%$ Fe
und 0.3067 g $AgCl = 46.46\%$ Cl.

Hiernach verhält sich

$$Fe : Cl = 1 : 4.3.$$

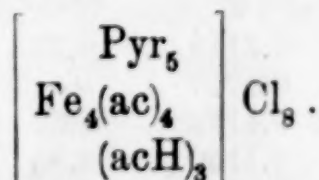
Es geht hieraus hervor, daß es sich entweder um ein Gemenge oder um eine Verbindung der Pyridinsalze der Tetrachloro- oder Pentachloro-ferrisäure handelt:



Analyse von 2.

0.2816 g Substanz verbrauchten 14.64 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl = 41.1% Pyr; ber. sind 41.19% Pyr (S. 123).

3. Rotvioletttes Chlorid.



Vgl. oben S. 111, 113 und 119.

Diese Verbindung erhielten wir, wie die beiden Chloride Nr. 1 und 2, aus Eisenchlorid, Acetylaceton und Pyridin in alkoholischer

Lösung. Die Mengenverhältnisse der Komponenten in den Lösungen, aus denen er sich ausscheidet, ergeben sich aus der Tabelle auf S. 120. Bei den Versuchen, diese Verbindungen auch aus Ferriacetat, Ferriacetylacetonat oder Eisenoxyd darzustellen, begegneten wir ihm nicht.

Zur Darstellung verfährt man folgendermaßen:

Man löst 3.2 g wasserfreies Eisenchlorid ($\frac{2}{100}$ Mole) in 50 ccm 96%igen Alkohol, fügt 6 g Acetylaceton ($\frac{6}{100}$ Mole) und 1.6 g Pyridin ($\frac{2}{100}$ Mole) hinzu und filtriert. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz im Laufe mehrerer Tage aus.

Es bildet wie das vorhergehende Chlorid sehr schöne, schwarzglänzende Tafeln vom Umriß eines Rhomboids. Es läßt sich aus Alkohol unverändert umkristallisieren. Im übrigen verhält es sich wie oben S. 111 ff. angegeben.

Zusammensetzung der Lösungen, aus denen die Verbindung sich ausschied (vgl. auch oben die Tabelle von S. 120).

	FeCl ₃	Acetylaceton	Pyridin
	Mol.	Mol.	Mol.
a.	1	2	1
b.	1	3	1
c.	1	4	1
d.	1	5	1
e.	Salz <i>d</i> aus Alkohol umkristallisiert.		
f.	1	2	2

Gefundene Prozenzte:

	Fe	Cl	Pyr	C	H
a.	14.36	18.01	25.3		
b.	14.01	18.02	24.8		
	14.02	17.75	25.3		
	14.25	18.03	25.5		
c.	14.14	18.05	25.2		
d.	14.37	17.81	24.3	44.93	5.02
e.	13.91	17.84	25.3		
f.	13.93	17.2	24.1		

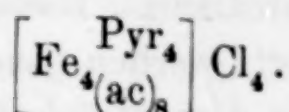
Berechnet für Fe₄(ac)₄(acH)₃Pyr₅Cl₈ (1598.3):

13.97	17.75	24.73	45.05	4.86
-------	-------	-------	-------	------

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

Sub- stanz	$\frac{1}{20}$ n.- S ₂ O ₃ Na ₂	Fe ₂ O ₃ g	Sub- stanz	$\frac{1}{10}$ n.- AgNO ₃	AgCl g	Sub- stanz	$\frac{1}{10}$ n.- HCl
g	ccm		g	ccm		g	ccm
a. 0.1359	6.83	—	0.2113	10.73	—	0.2457	7.85
b. 0.3779	—	0.0757	0.1717	—	0.1251	0.7410	23.24
	0.1293	—	0.1134	5.67	—	0.2082	6.67
	0.1804	—	0.1150	5.85	—	0.2148	6.94
c. 0.0855	4.33	—	0.1581	8.05	—	0.1570	5.00
d. 0.1946	10.02	—	0.1083	5.44	—	0.3008	9.25
e. 0.1111	—	0.0221	0.1111	—	0.0801	0.1362	4.36
f. 0.3364	16.78	—	0.1792	8.71	—	0.3193	9.66

0.1342 g Salz *d* ergaben 0.2211 g CO₂ und 0.0602 g H₂O.

4. Rotvioletttes Tetrachlorid.

Vgl. oben S. 110, 112 und 119.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von Ferriacetylacetonat in alkoholischer Salzsäure und Pyridin im molekularen Verhältnis 1 : 3 : 3 aus.

Zur Darstellung löst man 3.5 g Ferriacetylacetonat ($\frac{1}{100}$ Mol) in 25 ccm absolutem Alkohol und fügt 15 ccm alkoholische Salzsäure ($\frac{3}{100}$ Mole) und 2.4 g Pyridin ($\frac{3}{100}$ Mole) hinzu. Das Chlorid kristallisiert im Laufe mehrerer Tage aus. Es läßt sich aus Alkohol nicht umkristallisieren. Die Verbindung bildet, wie die anderen Chloride, schwarzglänzende, kleine Täfelchen vom Umriß eines Rhomboids. Zerrieben ist sie dunkelbraunrot mit einem Stich ins Violette. Der Strich ist ebenso gefärbt. Unter dem Mikroskop zeigen die Täfelchen schwachen Dichroismus rot und violett.

Analysen.

0.2029 g Substanz verbrauchten 10.72 ccm $\frac{1}{20}$ n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

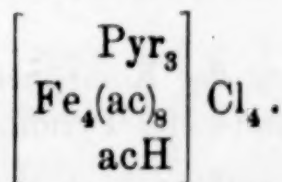
0.1280 g „ „ 3.42 ccm $\frac{1}{10}$ n.- AgNO_3 .

0.2258 g „ „ 5.81 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl.

$\text{Fe}_4(\text{ac})_8\text{Pyr}_4\text{Cl}_4$ (1473.4):

Ber.: Fe 15.16, Cl 9.63, Pyr 21.46.

Gef.: Fe 14.75, Cl 9.45, Pyr 20.8.

5. Rotes Tetrachlorid.

Vgl. oben S. 111, 113, 119 und 120.

Aus Lösungen von Eisenchlorid, Acetylaceton und Pyridin in den molekularen Verhältnissen 1 : 3 : 3 und 1 : 3 : 4 (vgl. oben S. 120 in der Tabelle) scheidet sich zunächst Ferriacetylacetonat aus und hierauf die in Rede stehende Verbindung.

Zur Darstellung löst man 3.2 g wasserfreies Eisenchlorid ($\frac{2}{100}$ Mole) in 50 ccm Alkohol, fügt 6 g Acetylaceton ($\frac{6}{100}$ Mole) und 4.8 g Pyridin ($\frac{6}{100}$ Mole) hinzu und filtriert. Aus dieser Lösung scheidet sich zuerst das in sechsseitigen, dicken, roten Tafeln kristallisierende Ferriacetylacetonat (S. 109) aus; sobald sich bei diesem

außerdem schwarze Kristalle ansiedeln, filtriert man. Das Filtrat liefert nunmehr das Chlorid allein. Dieses kann nicht unverändert aus Alkohol umkristallisiert werden, vielmehr scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung das rotviolette Chlorid Nr. 2 aus.

Die Verbindung bildet schwarzglänzende, kleine, schmale Täfelchen vom Umriß eines Rhomboids. Zerrieben ist sie rein rot. Ebenso ist der Strich rot. Unter dem Mikroskop sind die Täfelchen rot durchscheinend ohne Dichroismus. Mit Rhodanlithium entsteht das weiter unten, S. 134, beschriebene Tetrarhodanid. In der Lösung in Pyridin verwandelt sich dieses Chlorid in das violette Chlorid Nr. 1.

Analysen.

a. Chlorid aus einer Lösung der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol. Eisenchlorid : 3 Mol. Acetylaceton : 3 Mol Pyridin.

1.	0.2459 g	Substanz	verbrauchten	13.19 ccm	$\frac{1}{20}$ n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	0.1786 g	„	„	4.92 „	$\frac{1}{10}$ n.- AgNO_3
	0.6423 g	„	„	13.03 „	$\frac{1}{10}$ n.- HCl
2.	0.2747 g	„	„	14.90 „	$\frac{1}{20}$ n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	0.4087 g	„	„	11.25 „	$\frac{1}{10}$ n.- AgNO_3
	0.7874 g	„	„	15.72 „	$\frac{1}{10}$ n.- HCl
3.	0.2193 g	„	„	11.75 „	$\frac{1}{20}$ n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	0.2851 g	„	„	7.58 „	$\frac{1}{10}$ n.- AgNO_3
	0.3890 g	„	„	8.23 „	$\frac{1}{10}$ n.- HCl
4.	0.2262 g	„	„	12.38 „	$\frac{1}{20}$ n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	0.1225 g	„	„	3.36 „	$\frac{1}{10}$ n.- AgNO_3
	0.3480 g	„	„	7.32 „	$\frac{1}{10}$ n.- HCl
5.	0.3595 g	„	„	19.03 „	$\frac{1}{20}$ n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

0.1334 g Salz a 1 ergaben 0.2357 g CO_2 und 0.0658 g H_2O .

b. Chlorid aus einer Lösung der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol. Eisenchlorid : 3 Mol. Acetylaceton : 4 Mol Pyridin.

0.2191 g	Substanz	verbrauchten	11.78 ccm	$\frac{1}{20}$ n.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0.1711 g	„	„	4.55 „	$\frac{1}{10}$ n.- AgNO_3
0.3194 g	„	„	6.46 „	$\frac{1}{10}$ n.- HCl .

$\text{Fe}_4(\text{ac})_8(\text{acH})\text{Pyr}_3\text{Cl}_4$ (1494.3).

Ber.: Fe 14.95, Cl 9.49, Pyr 15.90, C 48.18, H 5.33

Gef.: a.

1. Fe 14.98, Cl 9.77, Pyr 16.0, C 48.19, H 5.52

2. „ 15.15, „ 9.54, „ 15.8

3. „ 15.01, „ 9.47, „ 16.7

4. „ 15.27, „ 9.72, „ 16.6

5. „ 14.78,

b. „ 15.01, „ 9.43, „ 16.0

Analyse des aus der alkoholischen Lösung dieser Verbindung auskristallisierten rotvioletten Chlorids Nr. 2 (S. 124).

0.1409 g Substanz lieferten 0.0276 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 13.7\%$ Fe und 0.0988 g $\text{AgCl} = 17.35\%$ Cl.

0.2757 g „ verbrauchten 6.99 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl = 20.05% Pyr.

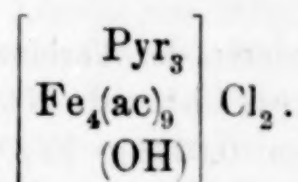
Berechnet sind (S. 126):

Fe 13.83%, Cl 17.52%, Pyr 19.53%.

Analyse des aus der Lösung in Pyridin erhaltenen violetten Chlorids Nr. 1 (S. 120).

0.1321 g Substanz verbrauchten 6.85 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl = 41.0% Pyr.

6. Rotes Dichlorid.



Vgl. oben S. 111, 113 und 119.

Aus Lösungen von Ferriacetylacetonat in alkoholischer Salzsäure, Pyridin und Alkohol, wenn diese in den molekularen Verhältnissen

	Ferriacetylacetonat : Salzsäure : Pyridin				
	1	:	2	:	2
und	1	:	2	:	4

zueinander stehen, scheidet sich zunächst Ferriacetylacetonat aus und hierauf die in der Überschrift genannte Verbindung.

Zur Darstellung löst man 3.5 g Ferriacetylacetonat ($\frac{1}{100}$ Mol) in 25 ccm absolutem Alkohol und fügt 10 ccm alkoholische Salzsäure ($\frac{2}{100}$ Mole) sowie 1.6 g Pyridin ($\frac{2}{100}$ Mole) hinzu. Wenn auf dem zuerst auskristallisierenden roten Ferriacetylacetonat andere, schwarze Kristalle erscheinen, filtriert man. Das Filtrat liefert dann die Verbindung allein. Diese läßt sich aus Alkohol nicht unverändert umkristallisieren, man erhält vielmehr das rotviolette Chlorid Nr. 2 und Ferriacetylacetonat.

Die Verbindung bildet schwarzglänzende, kleine, schmale Täfelchen vom Umriß eines Rhomboids. Zerrieben ist dieses Chlorid rot. Ebenso ist der Strich gefärbt. Unter dem Mikroskop sind die Täfelchen rot durchscheinend ohne Dichroismus. Aus der Lösung der Verbindung in Pyridin erhält man das violette Chlorid Nr. 1.

Analysen.

a. Verbindung aus der Lösung der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol. Ferriacetylacetonat : 2 Mol. Salzsäure : 2 Mol. Pyridin.

0.1455 g Substanz ergaben 0.0330 g Fe_2O_3 und 0.0305 g AgCl. — 0.1797 g Substanz verbrauchten 3.71 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl.

0.1757 g Salz *a* ergaben 0.3202 g CO_2 und 0.0960 g H_2O .

b. Verbindung aus der Lösung der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol. Ferriacetylacetonat : 2 Mol. Salzsäure : 4 Mol. Pyridin.

0.1604 g Substanz ergaben 0.0358 g Fe_2O_3 und 0.0330 g AgCl. — 0.3380 g Substanz verbrauchten 7.0 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl.

$\text{Fe}_4(\text{ac})_9(\text{OH})\text{Pyr}_3\text{Cl}_2$ (1439.4).

Ber.: Fe 15.52, Cl 4.93, Pyr 16.50, C 50.02, H 5.53

Gef.: a. Fe 15.87, Cl 5.18, Pyr 16.3, C 49.7, H 6.11

b. Fe 15.61, Cl 5.09, Pyr 16.4,

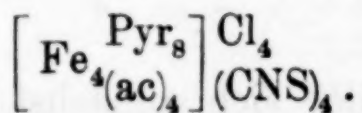
Analyse des beim Umkristallisieren der Verbindung aus Alkohol erhaltenen rotvioletten Chlorids Nr. 2 (S. 124).

0.1409 g Substanz ergaben 0.0276 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 13.7\%$ Fe und 0.0988 g AgCl = 17.35% Cl. — 0.2757 g Substanz verbrauchten 7.0 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl = 20.05% Pyr.

Analyse des beim Umkristallisieren aus Pyridin erhaltenen violetten Chlorids Nr. 1 (S. 120).

0.1160 Substanz verbrauchten 6.1 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl = 41.57% Pyr.

7. Chloridrhodanid.



Vgl. oben S. 115, 117 und 119.

Dieses Chloridrhodanid erhält man aus dem violetten Chlorid Nr. 1 (S. 120) durch Umsetzung mit vier und acht. Mol. Lithiumrhodanid in alkoholischer Lösung.

Zur Darstellung löst man 3.0 g violettes Chlorid ($\frac{2}{1000}$ Mole) in 40 ccm absolutem Alkohol in der Wärme und fügt eine Lösung von 1.04 g Lithiumrhodanid¹ ($\frac{16}{1000}$ Mole) in 8 ccm Alkohol hinzu. Aus dieser Lösung scheidet sich das Chloridrhodanid allmählich aus. Man saugt es ab und wäscht es mit Alkohol.

¹ Das Lithiumrhodanid stellten wir dar durch Umsetzung von Bariumrhodanid, $\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mit Lithiumkarbonat in geringem Überschuß. Das Filtrat verdampften wir zur Trockne, wogen das Lithiumrhodanid und lösten es, da es hygroskopisch ist und einzelne Portionen schwer abzuwägen sind, in absolutem Alkohol zu einer Lösung bestimmten Gehaltes.

Die Verbindung bildet strahlige Kristalldrusen von sehr schönem, grünem Oberflächenglanz. Zerrieben ist sie dunkelbraunrot, ebenso ist der Strich gefärbt. Unter dem Mikroskop sind kleine Splitterchen tiefrot durchscheinend ohne alles Violett. In Alkohol löst sich das Chloridrhodanid schwerer als das violette Chlorid; die Lösung ist tiefrot. In Wasser ist es sehr schwer löslich. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich mit der tief blutroten Farbe des Ferrirhodanids (S. 117).

Analysen.

Das Eisen wurde bei diesem Chloridrhodanid und bei den folgenden Rhodaniden aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung mit Ammoniak gefällt usw. Im Filtrat von der Eisenfällung wurde entweder das Chlor oder das Rhodan bestimmt. Zur Bestimmung des Chlors wurde das ammoniakalische Filtrat der ursprünglich salpetersauren Lösung mit MERCKschem Perhydrol in mäßigem Überschuß versetzt behufs Oxydation des Rhodans und sodann aus salpetersaurer Lösung das Chlor mit Silbernitrat gefällt. Zur Ermittlung des Rhodans wurde das ammoniakalische Filtrat der ursprünglich salzsauren Lösung gleichfalls mit MERCKschem Perhydrol versetzt und die gebildete Schwefelsäure aus schwach salzsaurer Lösung mit Chlorbarium gefällt.

a. Chloridrhodanid aus dem violetten Chlorid Nr. 1 durch Umsetzung mit 4 Mol. Lithiumrhodanid.

0.3214 g Substanz ergaben 0.0627 g Fe_2O_3 und 0.1128 g AgCl . — 0.2253 g Substanz ergaben 0.0439 g Fe_2O_3 und 0.1301 g BaSO_4 . — 0.2108 g Substanz verbrauchten 10.21 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl.

b. Chloridrhodanid aus dem violetten Chlorid Nr. 1 durch Umsetzung mit 8 Mol. Lithiumrhodanid.

0.1771 g Substanz ergaben 0.0531 g Fe_2O_3 und 0.0612 g AgCl . — 0.1357 g Substanz ergaben 0.0269 g Fe_2O_3 und 0.0806 g BaSO_4 . — 0.2645 g Substanz verbrauchten 12.90 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl. — 0.2194 g Substanz lieferten 0.3772 g CO_2 und 0.0852 g H_2O .

$\text{Fe}_4(\text{ac})_4\text{Pyr}_8\text{Cl}_4(\text{CNS})_4$ (1626.0).

Ber.: Fe 13.78, Cl 8.72, CNS 14.29, Pyr 38.89, C 47.23, H 4.22

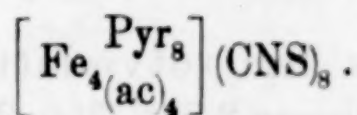
Gef.: a. Fe 13.64, Cl 8.68, Pyr 38.3,

Fe 13.63, CNS 14.37

b. Fe 13.86, Cl 8.55, Pyr 38.6, C 46.89, H 4.35

Fe 13.86, CNS 14.78

8. Oktorhodanid.



Wenn man die alkoholische Lösung von einem Molekül des violetten Chlorids Nr. 1 (S. 120) mit 16 Mol. Lithiumrhodanid versetzt, scheidet sich das chlorfreie Oktorhodanid aus.

Zur Darstellung löst man 3.0 g violettes Chlorid ($2/1000$ Mole) in 40 ccm absolutem Alkohol und fügt eine Lösung von 2.08 g Lithiumrhodanid ($32/1000$ Mole) in 16 ccm Alkohol hinzu. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung allmählich aus. Sie besitzt in Beziehung auf Aussehen, Löslichkeit in Wasser und in Alkohol sowie Verhalten gegen Säuren dieselben Eigenschaften wie das Chloridrhodanid Nr. 7 (S. 132).

Analysen.

1. 0.1031 g Substanz ergaben 0.0194 g Fe_2O_3 .
 0.2200 g „ ergaben 0.2374 g BaSO_4 .
 0.3460 g „ verbrauchten 15.59 ccm $1/10$ n.-HCl.
2. 0.1264 g „ ergaben 0.0237 g Fe_2O_3 und 0.1412 g BaSO_4 .
 0.2297 g „ verbrauchten 10.43 ccm $1/10$ n.-HCl.
3. 0.1388 g „ ergaben 0.0264 g Fe_2O_3 und 0.1492 g BaSO_4 .
 0.2012 g „ verbrauchten 9.46 ccm $1/10$ n.-HCl.
4. 0.1217 g „ ergaben 0.0228 g Fe_2O_3 .
 0.2821 g „ verbrauchten 13.01 ccm $1/10$ n.-HCl.
 0.1799 g „ ergaben 0.3117 g CO_2 und 0.0649 g H_2O .

$\text{Fe}_4(\text{ac})_4\text{Pyr}_8(\text{CNS})_8$ (1716.5).

Ber.: Fe 13.01, CNS 27.07, Pyr 36.84, C 47.54, H 3.99

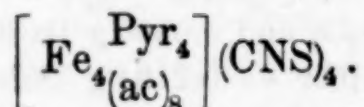
Gef.: 1. Fe 13.15, CNS 26.80, Pyr 35.6, C 47.25, H 4.04

2. Fe 13.12, CNS 27.76, Pyr 35.9

3. Fe 13.30, CNS 26.10, Pyr 37.2

4. Fe 13.14, Pyr 36.5

9. Tetrarhodanid.



Vgl. oben S. 115, 116, 118 und 119.

Diese Verbindung erhält man einmal aus dem rotvioletten Oktochlorid Nr. 2 und dem roten Tetrachlorid Nr. 5 durch Einwirkung von 4, 8 oder 16 Mol. Lithiumrhodanid in alkoholischer Lösung (vgl. oben S. 115), sodann aus Ferriacetat durch Einwirkung von Barium-, Magnesium- oder Lithiumrhodanid, Acetylaceton und Pyridin. Die Mengenverhältnisse sind unten S. 135 unter „Analysen“ angegeben.

Zur Darstellung aus dem rotvioletten Oktochlorid Nr. 2 (S. 124) löst man von diesem 3,2 g ($2/1000$ Mole) in 40 ccm Alkohol und fügt eine Lösung von 2.08 g Lithiumrhodanid ($32/1000$ Mole) in 16 ccm absolutem Alkohol hinzu. Aus dieser Lösung kristallisiert das Tetrarhodanid allmählich aus.

Zur Darstellung des Rhodanids vom Ferriacetat¹ aus löst man hiervon 2.2 g ($\frac{1}{100}$ g Atom Fe) in einem Gemenge von 40 ccm absolutem Alkohol, 1 g Acetylaceton ($\frac{1}{100}$ Mol) und 2.4 g Pyridin ($\frac{3}{100}$ Mole) durch Erhitzen am Rückflußkühler, fügt eine alkoholische Lösung von 4.6 g $\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1.5}{100}$ Mole) hinzu und filtriert. Aus dieser Lösung scheidet sich das Tetrarhodanid allmählich aus. Von etwas mit auskristallisiertem Bariumacetat wird es durch rasches Waschen mit 50%igem Alkohol befreit. Will man ein anderes der unten für die Bildung der Verbindung angegebenen Mengenverhältnisse oder statt Bariumrhodanid Lithium- oder Magnesiumrhodanid² anwenden, so verfährt man entsprechend.

Im Aussehen und den übrigen Eigenschaften gleicht dieses Tetrarhodanid den beiden vorhergehenden Verbindungen.

Analysen.

Zusammensetzung der Lösungen, aus denen die Verbindung sich ausschied.

	Chlorid Nr. 2	LiCNS
	Mol.	Mol.
I.	1	4
II.	1	8
III.	1	16
	Chlorid Nr. 5	
IV.	1	8

	Ferriacetat	Acetylaceton	Pyridin	$\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Atome Fe	Mol.	Mol.	Mol.
a.	1	1	3	$1\frac{1}{2}$
b.	1	2	1	$1\frac{1}{2}$
c.	1	2	2	$1\frac{1}{2}$
d.	1	3	1	$1\frac{1}{2}$
e.	1	3	2	$1\frac{1}{2}$
f.	1	3	3	$1\frac{1}{2}$
g.	1	2	2	$\text{Mg}(\text{CNS})_2$ $1\frac{1}{2}$
h.	1	2	2	LiCNS $1\frac{1}{2}$

Gefundene Procente:

	Fe	CNS	Pyr	C	H
I.	14.27	14.81	20.4	—	—
II.	14.11	14.87	21.5	48.71	5.05
II.	14.41	14.48	—	—	—
III.	14.41	15.27	21.6	49.15	5.11
IV.	14.12	14.83	—	48.78	4.90

¹ Vgl. Anmerkung 2 oben S. 121.

² Zur Darstellung des Magnesiumrhodanids erhitzt man eine wässrige Lösung von Ammoniumrhodanid mit überschüssiger Magnesia, bis sämtliches Ammoniak vertrieben ist, filtriert vom ungelösten Magnesiumhydroxyd ab und verdampft dann das Filtrat zur Trockne.

	Fe	CNS	Pyr	C	H
a.	14.45	15.09	20.4	—	—
b.	14.48	14.99	20.8	—	—
c.	14.60	15.29	21.6	—	—
d.	14.41	14.96	—	—	—
e.	14.41	15.04	20.9	—	—
f.	14.65	15.26	21.4	—	—
g.	14.26	15.14	20.3	—	—
h.	14.26	14.46	20.6	—	—

Berechnet für $\text{Fe}_4(\text{ac})_8\text{Pyr}_4(\text{CNS})_4$ (1563.9):

14.28	14.86	20.22	49.10	4.90
-------	-------	-------	-------	------

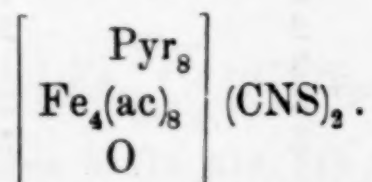
Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Subst. g	Fe_2O_3 g	Subst. g	BaSO_4 g	Subst. g	$\frac{1}{10}$ n.-HCl ccm
I.	0.2411	0.0492	0.2411	0.1435	0.3192	8.22
II.	0.1100	0.0222	0.1404	0.0839	0.1776	4.84
	0.2121	0.0437	0.2121	0.1234	—	—
III.	0.1257	0.0259	0.1525	0.0947	0.2580	7.04
IV.	0.1719	0.0347	0.1719	0.1024	—	—
a.	0.1520	0.0314	0.1520	0.0922	0.3211	8.28
b.	0.1690	0.0350	0.1690	0.1018	0.4800	12.63
c.	0.1554	0.0325	0.1554	0.0955	0.3347	9.14
d.	0.1477	0.0304	0.1477	0.0886	—	—
e.	0.1492	0.0308	0.1583	0.0956	0.3946	10.48
f.	0.1585	0.0332	0.1585	0.0972	0.2742	7.42
g.	0.2100	0.0428	0.2472	0.1506	0.6748	17.33
h.	0.2496	0.0509	0.2496	0.1450	0.5282	13.82

0.1815 g Salz II lieferten 0.3242 g CO_2 und 0.0820 g H_2O

0.2760 g „ III „ 0.4974 g „ „ 0.1261 g „

0.2390 g „ IV „ 0.4275 g „ „ 0.1046 g „

10. Dirhodanid.

Vgl. oben S. 116 und 119.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von Ferriacetat und Ammoniumrhodanid in Acetylaceton und Pyridin im molekularen Verhältnis 1:3:3:5 aus.

Man löst 2.2 g Ferriacetat ($\frac{1}{100}$ g Atom Fe) in einem Gemenge von 3 g Acetylaceton ($\frac{3}{100}$ Mole), 4 g Pyridin ($\frac{5}{100}$ Mole) und 50 ccm absolutem Alkohol durch Erhitzen am Rückflußkühler, läßt erkalten und gießt diese Lösung in eine solche von 2.3 g Rhodanammon ($\frac{3}{100}$ Mole) in 10 ccm absolutem Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich das in der Überschrift genannte Rhodanid allmählich aus. Man wäscht es mit Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Strahlige Kristalldrusen mit grünem Oberflächenglanz. Zerrieben ist das Rhodanid dunkelbraunrot, ebenso ist der Strich gefärbt. Im übrigen besitzt es die Eigenschaften der anderen Rhodanide (S. 117).

Analysen.

1. 0.2864 g Substanz ergaben 0.0638 g Fe_2O_3 und 0.0953 g BaSO_4 .
0.5698 g „ verbrauchten 15.27 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl.
2. 0.2080 g „ ergaben 0.0453 g Fe_2O_3 und 0.0671 g BaSO_4 .
0.4858 g „ verbrauchten 13.39 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl.
0.2904 g „ lieferten 0.5415 g CO_2 und 0.1360 g H_2O .

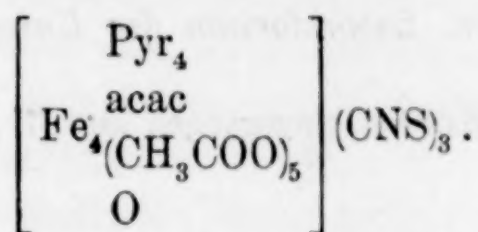
$\text{Fe}_4(\text{ac})_8\text{OPyr}_4(\text{CNS})_2$ (1464.3).

Ber.: Fe 15.25, CNS 7.93, Pyr 21.59, C 50.81, H 5.23

Gef.: „ 15.58, „ 8.28, „ 21.2

„ 15.23, „ 8.03, „ 21.7, „ 50.85, „ 5.24

11. Rhodanidacetat.



Vgl. oben S. 116 und 119.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von Ferriacetat und Ammoniumrhodanid in Acetylaceton und Pyridin im molekularen Verhältnis 1:3:1:5 aus.

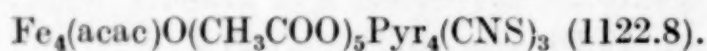
Man löst 2.2 g Ferriacetat ($\frac{1}{100}$ g Atom Fe) in einer Mischung von 1 g Acetylaceton ($\frac{1}{100}$ Mol), 4 g Pyridin ($\frac{5}{100}$ Mole) und 50 ccm absolutem Alkohol durch Erhitzen am Rückflußkühler und gießt die erkaltete Lösung in eine solche von 2.3 g Rhodanammon ($\frac{3}{100}$ Mole) in 10 ccm absolutem Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich der in der Überschrift genannte Körper in einheitlichem Zustande in schwarzbraunen Krusten aus. Zerrieben ist er dunkelbraunrot. In Alkohol, Pyridin, Chloroform, Benzol und Äther löst er sich verhältnismäßig leicht mit dunkelroter Farbe.

Analysen.

Eine direkte Bestimmung von Essigsäure und Acetylaceton nebeneinander konnten wir nicht ausfindig machen. Die Essigsäure herauszudestillieren und zu titrieren ist nicht möglich, da hierbei das Acetylaceton mit übergeht und als schwache Säure gar nicht wenig Alkali verbraucht (Indikator: Phenolphthalein), wie wir uns durch blinde Versuche überzeugten. Es wurden daher Acetylaceton und Essigsäure aus den bei der Verbrennung gefundenen Kohlenstoffprozenten

indirekt berechnet, unter der Annahme, daß die Differenz von Hundert und der Summe der Prozente des Eisens, Pyridins und des Rhodans lediglich aus Acetylaceton und Essigsäurerest besteht. Auf diese Weise ergab sich die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung. Aus dieser Formel geht hervor, daß diese Differenz nicht bloß aus Acetylaceton und Essigsäure, sondern auch aus Sauerstoff besteht. Aber der Sauerstoffgehalt ist so klein, daß er bei der Berechnung nicht ins Gewicht fällt.

1. 0.2328 g Substanz ergaben 0.0654 g Fe_2O_3 und 0.1378 g BaSO_4 .
0.2148 g „ verbrauchten 7.53 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl.
2. 0.1341 g „ ergaben 0.0378 g Fe_2O_3 und 0.0822 g BaSO_4 .
0.4040 g „ verbrauchten 14.23 ccm $\frac{1}{10}$ n.-HCl.
0.1746 g „ lieferten 0.2584 g CO_2 und 0.0621 g H_2O .
0.1043 g „ lieferten 0.1556 g CO_2 .



Ber.: Fe 19.89, CNS 15.52, Pyr 28.15, C 40.60, H 3.68

Gef.: 1. „ 19.65, „ 14.73, „ 27.7, „ 40.69

2. „ 19.71, „ 15.26, „ 27.8, „ 40.36, „ 3.98.

Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 26. April 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1916.

Über die Konstitution der Polymolybdänate, Polywolframate und Polyvanadinate.

VON ARTHUR ROSENHEIM.

Teilweise nach Versuchen von MARIANNE PIECK¹ und JACOB PINSKER.

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XIII. Mitteilung).²

Innerhalb der „gesättigten Grenzüenzen“ der Heteropolysalze sind zwei verschiedene Verbindungstypen zu unterscheiden: diejenigen, in deren komplexem Anion mit einem Zentralatome zwölf Mol und solche, in denen nur sechs Mol der Metallsäure vereinigt sind. Welche Reihe sich bildet, hängt offenbar lediglich von der Individualität des Zentralatomes ab. Die erstere Verbindungsgruppe umfaßt die beständigsten Heteropolysalze, wie die 12-Wolframsäuresilikate $R_8[Si(W_2O_7)_6]$, die 12-Wolframsäure und 12-Molybdänsäurephosphate $R_7[P(W_2O_7)_6]$, $R_7[P(Mo_2O_7)_6]$, die Metawolframate oder 12-Wolframsäureaquate $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$ und die Okto- sowie Tetramolybdänate³ $R_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6]$ und $R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$ und viele andere mehr. Zu der zweiten Klasse gehören die schon lange bekannten 6-Molybdänsäure- und 6-Wolframsäureperjodate $R_5[J(MoO_4)_6]$ und $R_5[J(WO_4)_6]$. Ferner die entsprechenden Tellurate $R_6[Te(MoO_4)_6]$ und $R_6[Te(WO_4)_6]$ und auch, wie neuerdings gezeigt werden konnte⁴, die 6-Molybdänsäurealuminiate $R_3H_6[Al(MoO_4)_6]$, die entsprechenden Ferriate, Chromiate, Manganiate usw. Noch später zeigte J. A. BARBIERI⁵, daß auch ein zweiwertiges Element das Zentralatom eines derartigen Heteropolyanions bilden kann, indem er bewies, daß die Molybdänsäurenickeloate $R_4H_6[Ni(MoO_4)_6]$ Salze eines komplexen Heteropolyanions sind.

¹ Vgl. MARIANNE PIECK. Über Heteropolyaquosäuren. Inaug.-Diss., Berlin 1916.

² XII. Mitt. Z. anorg. Chem. 93 (1915), 273.

³ ROSENHEIM und FELIX, Z. anorg. Chem. 79 (1913), 292.

⁴ ROSENHEIM und SCHWER, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 224.

⁵ Red. Accad. Linc. 23 II (1914), 357.

In den bisherigen Erörterungen über die Grenztypen der Heteropolysalze haben wir diese beiden Reihen als vollkommen gleichartig behandelt¹, da es sich in erster Linie darum handelte, den Begriff der Grenzverbindungen bestimmt zu umschreiben und die aus der Struktur dieser Verbindungen sich ergebenden Folgerungen über die Basizität der Heteropolysäuren zu ziehen, und da in beiden Beziehungen sich diese verschiedenen Reihen vollständig gleich verhalten. In allen übrigen Eigenschaften unterscheiden sie sich aber sehr charakteristisch voneinander, und zwar schon in ihren qualitativen Reaktionen.

Die Wolframsäureverbindungen der 12-Reihen haben sämtlich die Reaktionen der Metawolframsäure, die freien Säuren sind leicht darstellbar, sehr beständig und außerordentlich kristallisationsfähig. Die Molybdänsäureverbindungen zeichnen sich fast ausnahmslos durch ihre tiefgelbe Färbung aus und auch bei ihnen sind die freien Säuren darstellbar und beständig. Bei den 6-Reihen dagegen haben die Wolframate die Reaktionen des WO_4 -Ions. WO_3 wird durch Mineralsäuren ausgefällt, die freien Säuren sind nicht beständig. Die Molybdänate haben, soweit das zentrale Metallatom keine Eigenfärbung veranlaßt, die Farblosigkeit des MoO_4 -Ions; auch hier sind die freien Säuren nicht isolierbar.

Die eingehende Untersuchung der 12-Reihen hatte ergeben, daß die bisher als Isopolysalze betrachteten Metawolframate sowie die Okto- und Tetramolybdänate als 12-Wolframsäureaquate bzw. 12-Molybdänsäureaquate gewissermaßen die Stammkörper dieser Verbindungsgruppe bilden. Diese Auffassung, nach der ein Mol Wasser die Funktion des „zentralen Metallatoms“ im komplexen Anion übernahm, eine Auffassung, die sich experimentell einwandfrei stützen ließ, erlaubte eine einheitliche Zusammenfassung zahlreicher bisher scheinbar zusammenhangsloser Tatsachen.²

Für die 6-Reihen der Heteropolyverbindungen scheinen nun ähnliche Beziehungen zu den sogenannten Paramolybdänaten bzw. Parawolframaten zu bestehen, die geeignet sind, die bisher schon oft diskutierte komplizierte Zusammensetzung dieser beständigen Polysalzreihen zu erklären und zugleich auch die ähnlich unübersichtlichen Verhältnisse bei den Polyvanadinen zu beleuchten.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **17** (1911), 694; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 539.

² *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 141.

I. Polymolybdänate.

1. Konstitution der Paramolybdänate.

Beim Einengen einer Lösung von Molybdäntrioxyd in Ammoniak bei mittlerer Temperatur scheidet sich Ammoniumparamolybdänat, das gebräuchliche „Ammoniummolybdänat“ des Handels, in schönen Kristallen aus. Über die Zusammensetzung dieses Salzes sind vielfache Untersuchungen angestellt¹ worden, deren Ergebnisse die Entscheidung zwischen den beiden Formeln $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ offen ließen. Die letzten sorgfältigen Analysen KLASONs sprechen unzweifelhaft für die letztere Formel, die auch durch die Analogie der Zusammensetzung anderer Paramolybdänate² gestützt wird. KLASON stellte fest, daß die Verbindung kein Kristallwasser enthält.

Sowohl das Molybdäntrioxyd wie das gelbe Molybdänsäuredihydrat $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind hochpolymere Stoffe, die ebenso wie die meisten anderen schwach elektroaffinen Metallsäureanhydride nicht direkt mit Wasser Säurehydrate bilden. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ löst sich zwar in Wasser, jedoch in der Hauptsache wenigstens nur zu einer Kolloidlösung.³

Die höhere Hydroxylionenkonzentration wässriger Ammoniaklösungen erst genügt zur Spaltung der polymeren Trioxydmoleküle und zur Bildung des Paramolybdänatanions und daher darf man, wie uns scheint, aus der Zusammensetzung der bei diesem Vorgange entstehenden Verbindungen Rückschlüsse ziehen auf die Säurehydratbildung schwacher Metallsäuren, die sich von den entsprechenden Vorgängen bei starken Metalloidsäuren⁴, wie z. B. der Bildung von H_2SO_4 aus SO_3 und H_2O , wesentlich unterscheidet. Auf diese Frage soll am Schlusse dieser Abhandlung eingehender zurückgekommen werden.

Macht man für die Bildung der Paramolybdänate aus den Polymeren $(\text{MoO}_3)^x$ durch Hydrolyse dieselben Annahmen, die sich, wie oben erwähnt, für die Metawolframate und analoge Verbindungen so gut bewährt haben, und vermutet, daß polymeres Wasser $(\text{H}_2\text{O})_6$

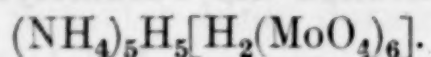
¹ Vgl. P. KLASON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 153 sowie GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chem.*, 7. Aufl. III, 1, S. 915.

² JUNIUS, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 428.

³ ROSENHEIM und BERTHEIM, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 427; **37** (1904), 314. WÖHLER und ENGELS, *Kolloidchem. Beihefte* **1** (1910), 454.

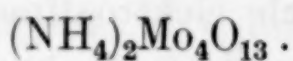
⁴ A. WERNER, *Neuere Anschauungen i. d. anorg. Chem.*, 3. Aufl., S. 272ff.

als Aquosäure $H_{10}(H_2O_6)$ an der Bildung des komplexen Ions beteiligt ist, so wäre das Ammoniumparamolybdänat zu formulieren als



Diese Formel steht in vollständigem Einklang mit dem Ergebnisse der analytischen Untersuchung des Salzes, nach der, wie oben erwähnt, in $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 7H_2O$ das gesamte Wasser konstitutiv gebunden ist.

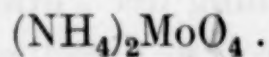
Das komplexe Anion ist, wie alle Heteropolyanionen, sehr empfindlich gegen hydrolytische Einflüsse. Eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes trübt sich schon nach kurzem Sieden unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung eines Isopolymolybdänates. Erhitzt man eine 50%ige Lösung des Salzes im Einschlußrohr einige Stunden auf etwa 150° , so erhält man schöne homogene Kristallnadeln des wasserfreien Ammoniumtetramolybdänates, das dem Ammoniumtetrachromat $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$ ganz analog ist.



Berechnet:		Erhalten:	
$(NH_4)_2O$	8.29	8.12	8.19
MoO_3	91.71	91.40	91.56

Die Bildung dieser Verbindung beobachtete zuerst F. WESTPHAL.¹

Noch weitgehender wird das Paramolybdänat durch stärkere Hydroxylionenkonzentration zersetzt. Erhitzt man fein gepulvertes Ammoniumparamolybdänat mit 25%igem wässrigem Ammoniak unter Schütteln im Einschlußrohr einige Stunden auf annähernd 100° , so ist das Rohr nach dem Erkalten mit glänzenden vierseitigen Prismen gefüllt. Das durch schnelles Zentrifugieren getrocknete Salz gibt an der Luft sehr leicht Ammoniak ab. Es ist das unbeständige normale wasserfreie Ammoniummolybdänat, nach WYROUBOFF² isomorph dem Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$.



Berechnet:		Erhalten:	
$(NH_4)_2O$	26.53	26.35	26.41
MoO_3	73.47	73.38	73.35

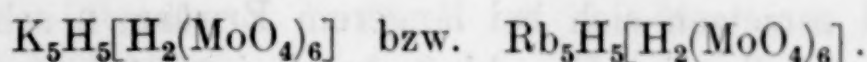
Ganz analog dem Ammoniumparamolybdänat sind nach den älteren Angaben das Kalium- und Rubidiumsals zusammengesetzt³, die

¹ Diss. Berlin 1895.

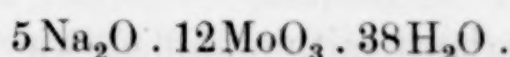
² Bull. soc. franc. minér. 13 (1893), 77.

³ GMELIN-KRAUT III, 1, S. 975 und 999.

nach unserer Annahme kristallwasserfrei nunmehr folgendermaßen zu formulieren sind:



Das Natriumparamolybdänat erhält man aus einer Lösung von 2 Mol MoO_3 in einer wässrigen Lösung von 2 Mol NaOH nach dem Einengen auf dem Wasserbade durch Kristallisation bei Zimmertemperatur in großen glänzenden monoklinen Prismen. Die wiederholte Analyse¹ stark zentrifugierter, frisch auskristallisierter Proben führte zu der Formel:



Berechnet:		Erhalten:			
Na_2MoO_4	37.84	37.89	37.82		
MoO_3	37.01	37.09	37.05		
H_2O	25.15	25.02	25.13	24.85 ²	
			24.97 ³	25.11 ⁴	

Diese Werte sprechen unbedingt gegen die früher angenommene Formel: $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$, für die sich berechnet: Na_2MoO_4 : 38.88%; MoO_3 : 36.22%; H_2O : 24.90%.

Das Salz ist außerordentlich löslich in Wasser: bei 30° gesättigt enthalten 100 g der Lösung 54.06 g wasserfreies $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3$, mithin lösen 100 g Wasser 117.7 g wasserfreies $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3$ entsprechend 157.1 g $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$. Um also 100 ccm Wasser bei 30° mit dem Salze zu sättigen, braucht man 259.3 g $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$.

Es kristallisiert am reinsten aus wässrigen Lösungen, die, wie oben angegeben, auf 2 Mol NaOH 1.8 bis 2.2 Mol MoO_3 enthalten. Aus alkalireicheren Lösungen scheidet sich daneben Natriumdimolybdänat $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus alkaliärmeren Natriumtrimolybdänat $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ aus. Beide sind sehr viel weniger löslich als das Paramolybdänat. Bei 30° gesättigt enthalten 100 g Lösung 13.68 g wasserfreies $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$.

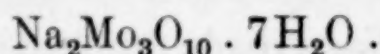
¹ Die Analyse der Alkalipolymolybdänate ist sehr einfach ausführbar, indem man den Wassergehalt durch vorsichtiges Erhitzen im Platintiegel bestimmt, den Glührückstand in überschüssiger $\frac{1}{10}$ n.-Alkalilauge löst und die Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure titriert. Im Gegensatz zu den Angaben von JUNIUS (*Z. anorg. Chem.* **46** [1905], 428) läßt sich freie Molybdänsäure außerordentlich scharf alkalimetrisch bestimmen. Na_2MoO_4 reagiert gegen Phenolphthalein neutral.

² JUNIUS, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 428.

³ ZENKER, *Journ. pr. Chem.* [1] **58** (1853), 490.

⁴ DELAFONTAINE, *Arch. phys. nat.* [2] **23** (1865), 14.

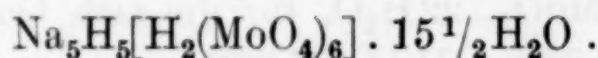
Demgemäß sind die reinen wässerigen Lösungen von $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$, die auf 2 Mol 2NaOH 2.4 Mol MoO_3 enthalten, unbeständig und zersetzen sich bei längerem Erwärmen schon bei 30° oder noch schneller im Einschlußrohre bei 120° hydrolytisch unter Abscheidung weißer Kristallnadeln von



Berechnet:		Erhalten:	
Na_2MoO_4	33.23		
MoO_3	46.45	46.31	46.58
H_2O	20.32	20.49	20.41

Die Hydrolyse verläuft mithin ähnlich wie bei dem Ammoniumparamolybdänat, bei dem sich wohl infolge der geringeren Hydroxylionenkonzentration des hydrolysierenden Ammoniumsalzes das Ammoniumtetramolybdänat $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ bildet.

Faßt man das Natriumparamolybdänat als 6-Molybdänsäureaquat auf, so ergibt sich die Formel:



Es müßten demnach von den in der Molekularformel $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ enthaltenen 38 Mol H_2O 7 Mol als Konstitutionswasser fest gebunden sein.¹

¹ Bestimmung von konstitutiv gebundenem Wasser. Die Frage nach der Bestimmung des Konstitutionswassers ist in der XII. Mitteilung (*Z. anorg. Chem.* **93** [1915], 280) bereits kurz behandelt. Die Annahme, daß in wasserhaltigen Verbindungen sich das konstitutiv gebundene Wasser „von dem nicht konstitutiv gebundenen Kristallwasser“ durch die Bindungsfestigkeit unterscheiden wird, erscheint fast selbstverständlich und erlaubt. Man weiß aber andererseits, daß es selbst bei den einfachsten Verbindungen, wie z. B. den Säuren, Stoffe von großer Unbeständigkeit gibt, die das Konstitutionswasser sehr leicht abgeben, und daher ist es sicher, daß man die Bindungsfestigkeit des Wassers nur als individuelle, bei verschiedenen Verbindungen innerhalb sehr weiter Grenzen schwankende Größe betrachten darf. Daraus ergibt sich, daß die älteren Verfahren zur Konstitutionswasserbestimmung: Trocknen des Stoffes bei 100 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz, oder Entwässerung über stark Wasser entziehenden Mitteln, wie konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz, allein keine allgemeingültigen Methoden sind. Die Annahme, daß nur das unter diesen Bedingungen in der Verbindung verbleibende Wasser konstitutiv gebunden sei, trifft nur bei den beständigsten Stoffen zu. Einwandfreie Ergebnisse werden nur erzielt werden können, wenn man zugleich mit dem Wasserverlust etwaige konstitutive Veränderungen der Stoffe mit Hilfe qualitativer Reaktionen verfolgt und die Wassermenge, die entweicht ohne solche Veränderungen hervorzurufen, als Kristallwasser betrachtet. Es ist ersichtlich, daß dieses Verfahren recht umständlich ist und auch in extremen

Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit hatte folgendes Ergebnis:

Zeit in Stunden:	20	44	68	92	140	192
Gewichtsabnahme bei 60° in %:	16.01	19.36	19.77	19.91	20.32	20.32
„ 60° „ Mol:	24.3	29.4	29.9	30.2	31.0	31.0
„ 100° „ %:	23.41	23.80	23.80			
„ 100° „ Mol:	35.6	36	36			

Fällen, bei denen die Bindungsfestigkeit des Konstitutionswassers äußerst gering ist, ergebnislos bleiben kann. Eine gewisse Erleichterung in dieser Beziehung gestattete das im folgenden beschriebene Verfahren. Während bisher der Wasserverlust als Funktion der Temperatur (Erhitzen im Trockenschrank) oder des Dampfdruckes (Entwässern über H_2SO_4 usw.) gemessen wurde, wurde nunmehr die Entwässerungsgeschwindigkeit bei gleichbleibendem Druck und gleicher Temperatur bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden abgewogene Mengen der Stoffe in Porzellanschiffchen in einfachen röhrenförmigen Luftbädern erhitzt, wie sie A. ROSENHEIM und W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **37** [1903], 403) beschrieben haben. Über die Schiffchen wurde ein langsamer, möglichst gleichbleibender Strom Kohlendioxyd geleitet und die Bäder, die sämtlich gleichzeitig erhitzt wurden, waren mit verschiedenen Heizflüssigkeiten, — Äther, Chloroform, Alkohol, Wasser — beschickt. Bestimmt man nun in gleichen gemessenen Zeitabschnitten die Gewichtsabnahme und trägt die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem ein, und zwar auf die Abszisse, die Zeit in Stunden oder Tagen auf die Ordinate, den Gewichtsverlust in Mol oder Prozenten, so erhält man eine Reihe von Isothermen der Entwässerungsgeschwindigkeit. Die Kurven werden, je nach der Temperatur steiler oder flacher ansteigend allmählich der Abszisse parallel werden; ist dieses, die Gewichtskonstanz des entwässerten Stoffes, erreicht, so untersucht man den Erhitzungsrückstand und kann z. B. bei Heteropolyverbindung häufig an der Löslichkeit, Färbung und ähnlichen Eigenschaften feststellen, ob eine konstitutive Änderung eingetreten ist oder nicht. Das in dem unzersetzten Stoffe verbleibende Wasser kann als Konstitutionswasser angesehen werden, und man erhält zugleich einen Einblick in die Beständigkeit des komplexen Ions je nach der Temperatur, bei der eine Zersetzung eingetreten ist. Als Beleg für die Anwendbarkeit des Verfahrens seien hier die Werte der Entwässerungsgeschwindigkeit des Barium-12-Wolframsäureaquaues (Metawolframate) bei 78 und 100° wiedergegeben. Das komplexe Anion der Wolframsäureaquate besitzt eine verhältnismäßig große Beständigkeit. Nach den in den früheren Mitteilungen belegten Annahmen läßt das Bariumsalz $3\text{BaO} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ sich formulieren als $\text{Ba}_3\text{H}_4[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Von den 27 Mol H_2O (ber. 13.03%) sind 24 als Kristallwasser und 3 konstitutiv gebunden.

Entwässerungsgeschwindigkeit von $\text{Ba}_3\text{H}_4[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

t in Stunden:	0.5	1	2	4	6	8	10	12	20	30
Gewichtsabnahme bei 78° in %:	4.93	5.90	6.50	7.82	9.98	10.4	10.75	11.0	11.48	11.48
78° „ Mol:	10.3	12.3	13.5	16.3	20.6	21.7	22.4	22.9	24	24
100° „ %:	9.03	10.14	10.68	10.92	11.15	11.52	—	11.52		
100° „ Mol:	18.8	21.1	22.3	23	23.2	24		24		

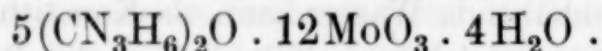
Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man, wie leicht ersichtlich, praktisch stetig verlaufende Linien der Entwässerungsgeschwindigkeit.

Die bei 100° getrocknete Probe war nur noch teilweise in Wasser löslich, das Paramolybdänanion war also zersetzt; ebenso verhielt sich eine bei 78° getrocknete Probe. Bei 60° getrocknet war der Rückstand, der noch 7 Mol H₂O enthielt, unzersetzt löslich und aus der Lösung kristallisierte das Natriumparamolybdänat unverändert aus. Dieses Ergebnis entspricht vollständig den aus der angenommenen Formel zu ziehenden Folgerungen. Nach früheren Untersuchungen verliert das Salz bei 100° 23.33%¹ bzw. 24.06%² H₂O (36 Mol); die letzten beiden Mole entweichen erst bei viel höheren Temperaturen. Ob in ihnen das „Zentralkmolekül“ des Anions [H₂(MoO₄)₆]^x vorliegt, möge dahingestellt bleiben.

Die Messung des äquivalenten Leitvermögens des Salzes bei 25° ergab folgende Werte:

Äquivalentes Leitvermögen von $\frac{1}{5}\text{Na}_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6] \cdot 15\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bei 25°.							
V:	16	32	64	128	256	512	1024
λ:	89.0	99.8	108.7	116.9	124.8	135.1	146.1
$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 46.3.$							

Versetzt man eine siedende verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von Guanidiniumchlorid, so kristallisieren beim Erkalten lange glänzende Nadeln von Guanidiniumparamolybdänat aus. Die Erwartung, daß, da die Guanidiniumsalze der Heteropolysäuren oft kristallwasserfrei kristallisieren, dieses Salz 7 Mol Konstitutionswasser enthalten würde, wurde nicht erfüllt. Die Analyse führte zu der Formel:



Berechnet:		Erhalten:			
N	16.93	17.10	17.35	17.08	
MoO ₃	69.66	69.71	69.82	69.55	69.51

Für die Formel $5(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich die Werte N: 16.58; MoO₃: 68.19%. Bei der Schärfe der Bestimmung von MoO₃ durch vorsichtiges Verglühen dürfte an Richtigkeit der

keit. Die entwässerten Proben, die obigen Voraussetzungen entsprechend noch 3 Mol Konstitutionswasser enthielten, waren konstitutiv nicht verändert: sie waren klar in Wasser löslich und aus der Lösung kristallisierte das Barium-Wolframsäureaquaat wieder aus. Wurden jedoch durch Erwärmen im Luftbade auf etwa 250° mehr als 12% H₂O aus der Verbindung entfernt, so war der pulverige Rückstand unlöslich in Wasser; es war mit der Vertreibung des Konstitutionswassers naturgemäß eine Zersetzung des komplexen Anions eingetreten.

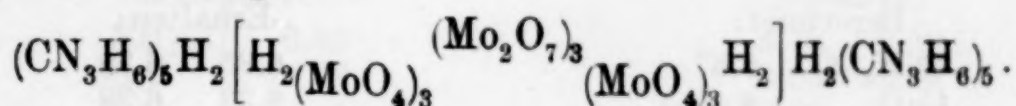
¹ ZENKER, l. c.

² ULLIK, *Lieb. Ann.* 144 (1867), 333.

ersteren Formel, die durch die Analyse von vier verschiedenen Präparaten bestätigt wurde, nicht zu zweifeln sein.

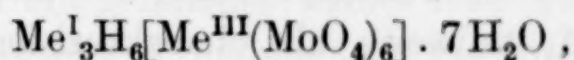
Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit zeigte, daß das Salz von seinem Gesamtwassergehalt von 2.89% bei 78° nach 20 Stunden nur 0.09%, bei 100° in derselben Zeit nur 0.12% verloren hatte, daß also nur Konstitutionswasser vorhanden war.

Dieses Ergebnis spricht gegen die Annahme der Formel: $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$. Nach den früher bei den Heteropolysalzen gemachten Erfahrungen, die durch die weiter unten angeführten Beobachtungen, bei den Parawolframaten noch gestützt werden, erscheint jedoch die Annahme erlaubt, daß 2 Mol eines primär gebildeten Salzes $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5 \cdot \text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$ unter Austritt von Wasser zu einem zweikernigen Komplex von etwa folgender Zusammensetzung sich vereinigen:



2. Komplexe Metallparamolybdänate.

Diese Betrachtungsweise der Paramolybdänate als 6-Molybdänsäureaquate macht die Entstehungsweise der zahlreichen komplexen Metall-6-molybdänate durch direkte Umsetzung löslicher Metallsalze mit Paramolybdänatlösungen leicht verständlich. Die dreiwertigen Metalle: Al, Cr^{III} , Fe^{III} , Co^{III} und Rh^{III} bilden die offenbar isomorphen Reihen der Zusammensetzung¹



die durch Ersatz des zentralen Wassermoleküls im Paramolybdänat durch das zentrale Metallatom entstanden sind. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch wenigstens einige der zahlreichen von FRIEDHEIM und SAMELSON² als „Permanganmolybdänate“ bezeichnete Verbindungen zu derselben Körperklasse gehören und dreiwertiges, nicht, wie bisher angenommen wurde, vierwertiges Mangan enthalten.

Die schon oben erwähnte Entdeckung der 6-Molybdänsäurenikeloate durch BARBIERI³ beweist, daß auch zweiwertige Metallatome komplex gebunden das zentrale Wassermolekül im Paramolybdänatanion ersetzen können. BARBIERI zeigte, daß in den

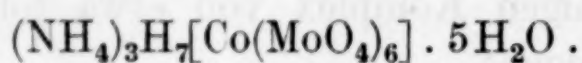
¹ ROSENHEIM und SCHWER, *Z. anorg. Chem.* **89** (1914), 224. FRIEDHEIM und KELLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 4201. BARBIERI, *Rend. Acc. Linc.* **23** (1914), 338.

² *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 67.

³ l. c.

Verbindungen $R_4H_6[Ni(MoO_4)_6]$ das Nickel im komplexen Anion gebunden ist.

Zahlreiche, dem zweiwertigen Nickel in der Elektroaffinität nahestehende zweiwertige Elemente bilden ähnliche komplexe Anionen. Trägt man in eine kaltgesättigte wässrige Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat eine konzentrierte Lösung von 2 Mol $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ein, so färbt sich dieselbe tief purpurrot, ein Zeichen, daß das zweiwertige Kobalt komplex gebunden wird, und es scheiden sich hellrote mikroskopische, quadratische, mitunter zu Krusten verwachsene Tafeln aus, die den 6-Molybdänsäureverbindungen der dreiwertigen Elemente isomorph zu sein scheinen.¹ Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:



Berechnet:		Erhalten:	
$(NH_4)_2O$	6.67	6.85	6.78
CoO	6.41	6.33	6.38
MoO ₃	73.85	74.01	74.12
H ₂ O	13.07		

Die Verbindung ist fast analog dem von BARBIERI beschriebenen Nickelsalz $(NH_4)_4H_8[Ni(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$; sie ist bereits von E. MARCKWALD² dargestellt, aber unrichtig analysiert worden. Das komplexe Anion ist unbeständiger, als das entsprechende nickelhaltige und wird in wässriger Lösung leicht hydrolytisch gespalten. Die hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte sind, trotzdem sie meist nicht reproduzierbar sind, teilweise als charakterisierte chemische Verbindungen in die Literatur übergegangen.³

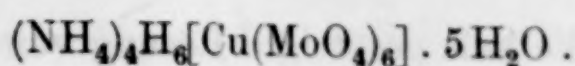
Gang analog den 6-Molybdänsäurenickeloaten sind Kupfersalze zusammengesetzt. Durch Eintragen einer Lösung von 2 Mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in eine kaltgesättigte Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat erhält man eine grünlichblaue Lösung, aus der sich blauweiße mikroskopische Rhomben ausscheiden. Dieses Salz hat schon STRUVE⁴ erhalten, jedoch nicht vollständig analysiert.

¹ Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so scheidet sich infolge hydrolytischer Zersetzung tiefvioletttes Kobaltmolybdänat ab. Beim Erkalten der Lauge löst sich der Niederschlag wieder auf, indem das Kobalt wieder komplex im Anion gebunden wird. Dieser Vorgang ist noch besser bei dem unten beschriebenen Mangansalz zu verfolgen.

² Inaug.-Diss. Basel 1895. GMELIN-KRAUT, Bd. V, 1, S. 554.

³ GMELIN-KRAUT, l. c.

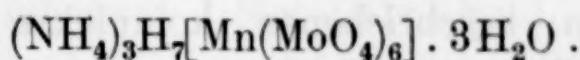
⁴ Bull. Acad. Petersburg 12 (1854), 142. GMELIN-KRAUT, Bd. V, 1, S. 1205.



Berechnet:		Erhalten:			Erhalten v. STRUVE:
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9.34	9.07	9.18	9.47	$\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{O}$ 21.84
CuO	6.63	6.59	6.53		
MoO_3	72.01	72.00	72.03		
H_2O	12.02				

STRUVE fand, daß bei 100° 7.61% H_2O entweichen; berechnet für $5\text{H}_2\text{O}$: 7.50%.

Bei Zusatz von 2 Mol $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu einer kaltgesättigten Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat nimmt die Lösung eine hellgelbe Farbe an, ein Zeichen für die komplexe Bindung des zweiwertigen Mangans. Es kristallisieren große Mengen zinnroter Nadeln aus, die lufttrocken analysiert auf folgende Formel stimmten:



Berechnet:		Erhalten:	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6.92	6.78	7.10
MnO	6.28	6.03	6.12
MoO_3	76.45	76.29	76.32
H_2O	10.35		

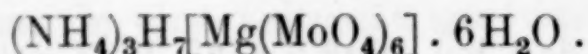
Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit des Salzes bei 60° ergab nach 3 Tagen Gewichtskonstanz bei einem Wasserverlust von 4.81% = 3 Mol H_2O . Der Rückstand war unverändert rot gefärbt und klar löslich in kaltem Wasser.¹

Erhitzt man die gelbe Lösung des Salzes zum Sieden, so entfärbt sie sich offenbar infolge hydrolytischer Zersetzung des komplexen Anions und es fällt ein gelbliches weißes, undeutlich mikrokristallinisches Salz, ein Manganopolymolybdänat aus, in dem das zweiwertige Mangan nunmehr als Kation fungiert. Läßt man diesen Niederschlag unter der Mutterlauge stehen, so löst er sich beim Erkalten derselben allmählich wieder auf und das Mangan wandert, wie die Gelbfärbung der Lösung zeigt, wiederum komplex gebunden ins Anion. Ein interessantes Beispiel für die reversible Bildung und Zersetzung eines Komplexes durch hydrolytische Einflüsse.

Während die bisher beschriebenen Verbindungen, wie aus den Färbungen und ihren Reaktionen unzweifelhaft zu folgern ist, Salze komplexer 6-Molybdänsäure-Metallanionen sind, läßt sich dies von den beiden folgenden ganz analog zusammengesetzten Verbindungen nicht mit gleicher Bestimmtheit sagen.

¹ E. MARCKWALD beschreibt gelbe hexagonale Blättchen eines Salzes: $(\text{NH}_4)_3\text{H}_7[\text{Mn}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Diss. S. 72. GMELIN-KRAUT Bd. III, 2, S. 399.

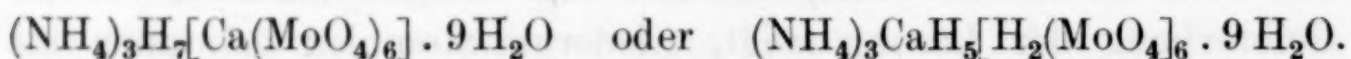
Versetzt man die kalt gesättigte Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat mit einer Lösung von 2 Mol Magnesiumnitrat, so erhält man beim Eindunsten über Schwefelsäure große farblose Kristalle eines Ammonium-Magnesiumsalzes. Die Analyse desselben führte zu der Formel:



	Berechnet: .	Erhalten:	v. WESTPHAL ¹ :
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6.97	6.67 6.59	7.19
MgO	3.47	3.59 3.61	3.46
MoO_3	74.94	74.83 74.69	75.27
H_2O	14.82		

Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit ergab bei 78° Konstanz des Wasserverlustes nach 5 Tagen mit 9.34% bei 60° nach 8 Tagen mit 9.28% entsprechend $6\text{H}_2\text{O}$. Statt der oben in Analogie mit den beschriebenen komplexen Metallsalzen angenommenen Formeln passen die Befunde ebenso gut auf die Formel $(\text{NH}_4)_3\text{MgH}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nach der das Magnesium als Kation, als Anion dagegen das 6-Molybdänsäureaquatanion (Paramolybdänat-anion) vorläge. Nach der Elektroaffinität des zweiwertigen Magnesiums erscheint die letztere Annahme sogar wahrscheinlicher. Entschieden zwischen beiden Möglichkeiten könnte nur werden durch Bestimmung der Wanderungsrichtung des Magnesiums in den Lösungen des Salzes; doch wurde dieser Versuch dadurch verhindert, daß diese Lösungen unter Abscheidung von unlöslichem Magnesiummolybdänat hydrolytisch gespalten wurden.

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse beim analogen Calciumsalz — erhalten aus Lösungen von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat und 2 Mol Calciumchlorid in langen weißen Nadeln. Auch hier läßt sich zwischen den beiden folgenden Formeln, von denen die zweite die wahrscheinlichere ist, nicht entscheiden.

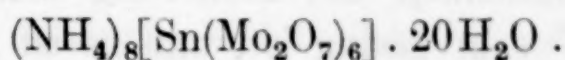


	Berechnet:	Erhalten:	v. WESTPHAL: ²
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	6.38	6.27	6.50
CaO	4.58	4.62	4.76
MoO_3	70.64	71.04	71.02
H_2O	18.40		

¹ WESTPHAL (Inaug.-Diss. Berlin 1895. GMELIN-KRAUT, Bd. III, 1, S. 1525) hat das Salz schon in Händen gehabt und aus seinen Analysen die Formel abgeleitet: $15(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 9\text{MgO} \cdot 105\text{MoO}_3 \cdot 82\text{H}_2\text{O}$, die er zerlegt in $5[3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] + 3[3\text{MgO} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$.

² WESTPHAL (l. c. und GMELIN-KRAUT, Bd. III, 1, S. 1523) leitet aus seinen Analysen die Formel ab: $3[3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] + 2[3\text{CaO} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$. Wir haben seine oben angeführten Analysenergebnisse durch zwei Stichproben bestätigt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß eine ganze Anzahl zweiwertiger Elemente, ebenso wie die dreiwertigen, das zentrale Wassermolekül in den 6-Molybdänsäureaquaten direkt ersetzen können, indem sich Salze komplexer 6-Molybdänsäuremetallsäuren bilden. Etwas verwickelter verlaufen die Reaktionen bei der Einwirkung vierwertiger Elemente auf Paramolybdänate. Hier entstehen Verbindungen der 12-Molybdänsäuregrenzreihen, deren erster Vertreter die 12-Molybdänsäuresilikate $R_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ schon lange bekannt sind. Das vierwertige Silicium in dieser Reihe soll substituierbar sein durch Ti^{IV} , Zr, und wie neuerdings BARBIERI¹ gezeigt hat, durch Th und Ce^{IV} . Auch vierwertiges Zinn bildet analoge Verbindungen. Setzt man zu einer kaltgesättigten Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdänat 1 Mol $(NH_4)_2SnCl_6$ und kocht auf, so scheidet sich ein mikrokristallinisches weißes Pulver ab, das unzersetzt umkristallisierbar ist. Die Analyse der lufttrockenen Substanz führte zu der Formel:



Berechnet:		Erhalten:	
$(NH_4)_2O$	8.50	8.67	
SnO_2	6.17	6.01	6.05
MoO_3	70.62	70.78	70.82
H_2O	14.71		

Diese Verbindungsklassen sowie der Reaktionsverlauf ihrer Bildung soll noch eingehender untersucht werden.

Während die Verbindungen fünfwertiger Elemente mit Molybdänsäure die Grenzreihen mit 12-Molybdänsäuremolekülen bilden, deren bekannteste Vertreter die Molybdänsäurephosphate $R_7[P(Mo_2O_7)_6]$ sind, gehören die Einwirkungsprodukte des sechswertigen Tellurs $R_6[Te(MoO_4)_6]$ und des siebenwertigen Jods $R_5[J(Mo_2O_7)_6]$ wieder zu den substituierten 6-Molybdänsäureaquaten.

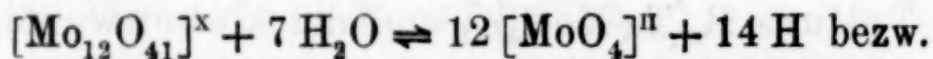
Diese Übersicht lehrt, daß die hier vertretene Betrachtungsweise der Paramolybdänate als 6-Molybdänsäureaquate $R_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$ zugleich mit der schon früher bewiesenen Struktur der Tetra- und Oktomolybdänate $R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_7]$ bzw. $R_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6]$ als 12-Molybdänsäureaquate, eine Grundlage für eine einheitliche Auffassung sämtlicher Heteropolymolybdänate gibt, indem alle Grenzreihen derselben gewissermaßen als Substitutionen dieser beiden Aquatreihen erscheinen.

¹ *Rend. Acc. Linc.* **22** (1913), 781; **23** (1914), 805.

3. Beziehungen der Paramolybdänate zu anderen Polymolybdänaten.

Ebenso wie 12-Molybdänsäureaquate sind nun nach dieser Annahme die bisher bekannten Salze der Paramolybdänatreihe „saure Salze“ des komplexen zehnbasischen Anions $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]^x$. In den früheren Mitteilungen über Heteropolysalze ist schon wiederholt darauf hingewiesen, daß die Tatsache, daß viele Heteropolyanionen nur „saure“ Salze bilden, nicht gegen die angenommenen Strukturformeln sprechen kann. Es hängt lediglich von der Widerstandsfähigkeit des Komplexes gegen Hydrolyse ab, ob neutrale, d. h. wasserstoffkationenfreie Salze isolierbar sind oder nicht. Ist diese Widerstandsfähigkeit gering, wie in vorliegenden Fällen, so wird bei der Neutralisation der Wasserstoffkationen durch Basen eine hydrolytische Spaltung des komplexen Anions früher eintreten, als die Neutralsalze gebildet sind. Die oben geschilderten Spaltungen des Ammonium- und Natriumparamolybdänates in wässrigen Lösungen zeigen, daß die Möglichkeit der Isolierung von Neutralsalzen des Anions $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]^x$ sehr gering ist, und es ist leicht verständlich, daß trotzdem die Werte des äquivalenten Leitvermögens von $\text{Na}_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6] \cdot 15\frac{1}{2}$ die eines fünfbasischen Neutralsalzes sind (vgl. S. 146).

Von diesem Standpunkte aus werden auch die Ergebnisse zweier Untersuchungen von J. SAND und F. EISENLOHR über Polymolybdänate¹ zu weiteren Stützen für diese Annahmen. SAND und EISENLOHR gehen von der Voraussetzung aus, daß das Ammoniumparamolybdänat wasserstofffrei zu formulieren ist als $(\text{NH}_4)_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$ und sie wollen zwischen folgenden, ihrer Ansicht nach möglichen Fällen der primären Hydrolyse des Anions

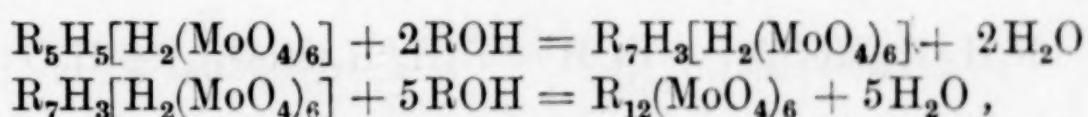


entscheiden. Zu diesem Zwecke bestimmen sie einmal die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration, der Ammoniummolybdänatlösungen bei steigendem Zusatz von Hydroxylionen durch Messung des Potentials gegen eine Bezugselektrode und dann die Kinetik der Einwirkung von Kaliumjodid-jodatlösungen auf Ammoniummolybdänatlösungen, wobei naturgemäß auch eine Neutralisation der Wasserstoffionen eintritt. Sie ermitteln, daß keinesfalls eine direkte Hydrolyse des angenommenen Komplexes nach

¹ Z. anorg. Chem. 52 (1907), 68, 87.

der ersteren Gleichung in $[\text{MoO}_4]^{II}$ -Ionen, die das Endprodukt starker Hydrolyse sind, eintritt, sondern daß mindestens ein Zwischenprodukt, wahrscheinlich der zweiten Gleichung entsprechend, sich primär bildet. In den Potentialkurven (Wasserstoffpotential: Hydroxylionenzusatz) finden sich deutliche, aber etwas unscharfe Unstetigkeiten, die der obigen zweiten Gleichung annähernd entsprechen. (Bei Nachrechnung der angegebenen Werte findet man allerdings, daß auf ein Anion $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{44}]^X$ nicht 3, sondern höchstens $2\frac{1}{2}$ H_2O verbraucht werden.)

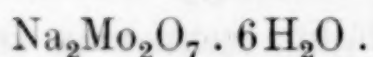
Das Ergebnis dieser Messungen ist unbestreitbar richtig; jedoch wird ihre Auslegung hinfällig, wenn man von der durchaus willkürlichen Annahme, daß das Paramolybdänatanion als $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^X$ zu formulieren sei, abgehen muß. Formuliert man es entsprechend den hier angegebenen experimentellen Befunden $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]^X$, so werden nach den von SAND und EISENLOHR angewandten Verfahren nicht etwa Wasserstoffionen neutralisiert, die erst sekundär durch Hydrolyse des komplexen Anions gebildet sind, sondern solche, die schon primär als Kationen bildend im Ammoniumparamolybdänat $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5 \cdot [\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$ vorhanden sind. Das Kation $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]^X$ ist zwar schon in rein wässriger Lösung nicht unwesentlich hydrolysiert und die Hydrolyse nimmt mit steigendem OH-Ionengehalt der Lösung stark zu; die Messungen von SAND und EISENLOHR zeigen aber, daß diese Hydrolyse erst vollständig wird, wenn auf 1 Mol $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$ etwa 2 bis 2.5 OH-Ionen in der Lösung zugesetzt werden, und demgemäß verlief dann die Neutralisation in zwei Stufen etwa nach den Gleichungen:



d. h. bei der ersten Stufe bleibt das Paramolybdänatanion noch im wesentlichen unhydrolysiert, in der zweiten wird es zu 6- MoO_4 -Anionen hydrolysiert. Das 6-Molybdänsäureaquatanion $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]^X$ ist, wie ersichtlich, dem von SAND und EISENLOHR angenommenen „Zwischenprodukt“ $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]^{\text{VIII}}$ sehr ähnlich. Da beide Vorgänge: die Neutralisation des Paramolybdänates und in geringerem Maße die Hydrolyse zu MoO_4 -Anionen nebeneinander verlaufen, so kann, wie es auch die Ergebnisse von SAND und EISENLOHR zeigen, der Reaktionsverlauf nicht ganz scharf der ersten Gleichung entsprechen, und man kann aus der Lage des Knickpunktes auf der Neutralisationskurve, wie in den meisten Fällen bei leicht hydrolysierbaren Stoffen,

allein keine endgültigen Schlüsse über die Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen ziehen.

Es existiert nun zwischen den Paramolybdäaten und den normalen Molybdäaten mit Sicherheit mindestens noch eine Zwischenstufe: die sogenannten Dimolybdänate. Das Natriumdimolybdänat erhält man, wie schon oben erwähnt, wenn man eine konzentrierte Lösung von 2 Mol NaOH mit 1.4 bis 1.5 Mol Molybdänsäuredihydrat bei 30° absättigt.¹ Der mikrokristallinische Niederschlag, aus weißen Blättchen bestehend, entspricht lufttrocken der Formel:



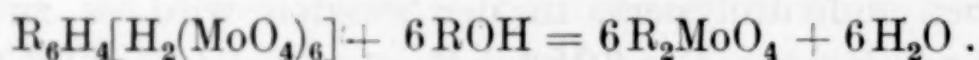
	Berechnet:	Erhalten:
Na_2MoO_4	45.08	45.21
MoO_3	31.34	31.81
H_2O	23.58	22.98

Es war fraglich, ob diese Verbindung als ein dem Natriumbichromat analoges Isopolysalz oder als sechsbasisches Paramolybdänat $\text{Na}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ anzusehen ist. Die schon von SVANBERG und STRUVE festgestellte Tatsache, daß das Salz bei 80° getrocknet der Formel $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, entscheidet für die letztere Annahme, die aber endgültig erst noch durch weitere Versuche belegt werden muß.

Es ist hiernach anzunehmen, daß die obigen, aus den Versuchen von SAND und EISENLOHR gefolgerten Gleichungen für die Hydrolyse der Paramolybdänate sich in Wirklichkeit folgendermaßen gestalten. In der ersten Stufe werden in der Hauptsache Paramolybdänat zu „Dimolybdänat“ neutralisiert:



In der zweiten Stufe wird, wie oben angegeben, die Hydrolyse zu normalem Molybdänat eintreten:



Die Verschiebung der Molekularverhältnisse auf der Kurve ist, wie erwähnt, auf die Gleichzeitigkeit beider Reaktionen zurückzuführen.

Das Natriumtrimolybdänat $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsteht, wie schon oben angeführt, direkt durch die hydrolytische Einwirkung

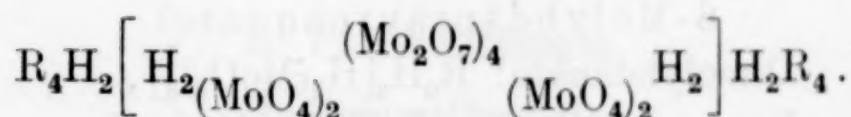
¹ Die Vorschriften zur Darstellung der Polymolybdänate entstammen einer älteren, nicht veröffentlichten Voesuchsreihe von A. ROSENHEIM über Gleichgewichte im System $\text{NaOH} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

des Wassers auf Paramolybdänat. Zur direkten Darstellung des Salzes löst man am besten in einer konzentrierten Lösung von 2 Mol NaOH bei etwa 30° 2.4 bis 3 Mol Molybdäntrioxyd oder Molybdänsäuredihydrat auf. Schon nach den Feststellungen von ULLIK¹ enthält die Verbindung 1 Mol H₂O als Konstitutionswasser gebunden. Es ist viel weniger löslich im Wasser als das Paramolybdänat. Eine bei 30° gesättigte Lösung enthält in 100 g 13.68 g Na₂Mo₃O₁₀, d. h. 100 g Wasser lösen 15.85 g des wasserfreien Salzes, entsprechend 19.9 g Na₂Mo₃O₁₀ · 7H₂O.

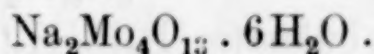
Noch weniger löslich ist das Kaliumtrimolybdänat K₂Mo₃O₁₀ · 3H₂O, das sich sofort beim Erwärmen einer Lösung des sehr unbeständigen Paramolybdänates K₅H₅[H₂(MoO₄)₆] ausscheidet, und ebenso entsteht das entsprechende Rubidiumsalz Rb₂Mo₃O₁₀ · 3H₂O.

Die Bildung dieser Trimolybdänate aus den Paramolybdänaten durch Hydrolyse, ein Vorgang, der vollständig etwa der Bildung von Na₂HPO₄ durch Hydrolyse von Na₃PO₄ entspricht, und ihre Entstehung aus Ätzalkali und Molybdäntrioxyd nach den oben angegebenen Molekularverhältnissen führen naturgemäß dazu, sie als vierbasische Paramolybdänate oder 6-Molybdänsäureaquate R₄H₆[H₂(MoO₄)₆] anzusehen.

Dieser Auffassung widerspricht aber die Konstitutionswasserbestimmung des Natriumsalzes und die Zusammensetzung des Ammoniumsalzes² (NH₄)₂Mo₃O₁₀ · H₂O, die nur eine ähnliche, durch Anhydridbildung erklärbare Formulierung wie für das Guanidiniumparamolybdänat (vgl. S. 147) zulassen würden:



Löst man in einer konzentrierten wässrigen Lösung von 2 Mol NaOH 3.6 bis 4 Mol Molybdäntrioxyd oder Molybdänsäuredihydrat bei 30°, so erhält man in prismatischen Kristallnadeln reines Natriumtetramolybdänat.

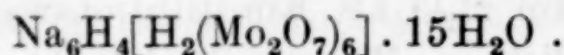


Berechnet:		Erhalten:
Na ₂ MoO ₄	27.61	27.35
MoO ₃	57.91	58.07
H ₂ O	14.48	14.58

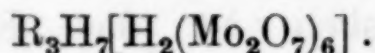
¹ Lieb. Ann. 144, 231.

² GMELIN-KRAUT, Bd. III, 1, S. 914.

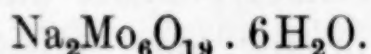
WEMPE¹ hat dasselbe Salz beschrieben und ROSENHEIM und FELIX² haben es als 8-Hydrat erhalten. Die letzteren haben bewiesen, daß es, ebenso wie die anderen Tetramolybdänate, zu der Reihe der 12-Molybdänsäureaquate gehört und demnach zu formulieren ist als



In derselben Untersuchung wurde gezeigt, daß die sogenannten Oktomolybdänate saure Salze derselben Reihe, dreibasische 12-Molybdänsäureaquate, sind:

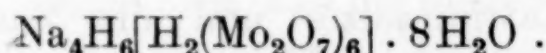


Zwischen diesen beiden Reihen existiert nun eine bisher noch unbekannte Sättigungsstufe, die Hexamolybdänate. Das Natriumsalz erhält man bei 30° aus einer Lösung von 5 Mol Molybdänsäuredihydrat in 2 Mol NaOH als feine, schwer lösliche gelblich Nadeln.³



Berechnet:		Erhalten:	
Na_2MoO_4	19.92	20.05	19.74
MoO_3	69.63	69.27	69.44
H_2O	10.45	10.68	10.82

Sicherlich gehört diese Reihe, die noch der eingehenderen Untersuchung bedarf, auch zu den 12-Molybdänsäureaquaten; dann ist dieses Salz zu formulieren:



Die bisher hier behandelten Polymolybdänate lassen sich als Molybdänsäureaquate aufgefaßt, also den folgenden beiden Reihen einordnen:

6-Molybdänsäureaquate:

Dimolybdänate: $\text{R}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$,

Paramolybdänate: $\text{R}_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$,

Trimolybdänate: $\text{R}_4\text{H}_6[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$.

12-Molybdänsäureaquate:

Tetramolybdänate: $\text{R}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$,

Hexamolybdänate: $\text{R}_4\text{H}_6[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$,

Oktomolybdänate: $\text{R}_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

¹ Z. anorg. Chem. 78 (1912), 303.

² Z. anorg. Chem. 79 (1913), 298.

³ Ein analoges Ammoniumsalz hat P. KLASON (Ber. deutsch. chem. Ges. 34 [1901], 153) durch Einwirkung von Salzsäure auf Ammoniumparamolybdänat in feinen Nadeln erhalten und als $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ beschrieben. Es ist als $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder als $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu formulieren.

Experimentell vollständig gestützt ist diese Auffassung für die Di-, Para-, Tetra- und Oktomolybdänate, während für die Tri- und Hexamolybdänate weitere Beweise noch zu erbringen sind.

Diese beiden Reihen zeigen, daß im wesentlichen zwei verschiedene Molybdänsäureaquatanionen die mannigfachen Sättigungsstufen der Polymolybdänate bilden, und sie lassen zugleich die Übergänge zwischen diesen Sättigungsstufen deutlich erkennen. Es soll hiermit aber natürlich keineswegs ausgedrückt werden, daß alle Polymolybdänate Molybdänsäureaquate sind; es gibt neben diesen Verbindungen noch mehrere Reihen, die sicherlich zu den, den Polychromaten analogen, Isopolysalzen gehören, was schon daraus hervorgeht, daß sie zum Teil wasserfrei kristallisieren, wie z. B. das oben beschriebene Ammoniumtetramolybdänat $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, also kein Wasser als „Kern“ eines komplexen Anions enthalten können. Zu dieser Verbindungsklasse gehören auch die schwer löslichen Dekamolybdänate $\text{R}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} + x\text{H}_2\text{O}$, die durch Hydrolyse aus den 12-Molybdänsäureaquaten entstehen¹, und wahrscheinlich sind die scheinbaren Isomeren, die bei diesen und einigen anderen Polymolybdänsäurereihen beobachtet wurden, auf die Verschiedenheit solcher Isopolymolybdänate von den Molybdänsäureaquaten zurückzuführen. Eine scharfe qualitative Unterscheidung zwischen diesen beiden Körperklassen aufzufinden, ist bisher noch nicht gelungen. Die meisten Isopolymolybdänate entstehen aus den mehr oder weniger beständigen Molybdänsäureaquaten durch Wasseraustritt und die dadurch bedingte Spaltung des komplexen Anions.

II. Polywolframate.

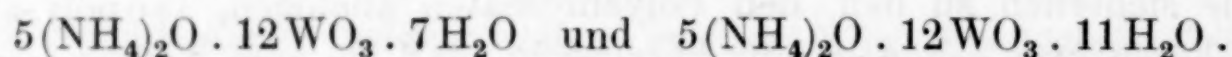
1. Parawolframate.

Die Wolframsäure ist, ganz entsprechend der Stellung des Wolframs im periodischen System der Elemente, eine wesentlich schwächere Säure als die Molybdänsäure. Die stärkere hydrolytische Spaltung der normalen Wolframate R_2WO_4 tritt demgemäß schon im Verhalten gegen Indikatoren zutage, die, wie z. B. Phenolphthalein, Methylorange usw., mit ihrer Lösung alkalisch reagieren, während sie in den Lösungen der Molybdänate R_2MoO_4 die Anwesenheit von Hydroxylionen nicht anzeigen. Dieser Tatsache entspricht es auch, daß die den Paramolybdänaten ganz analogen Parawolframate in

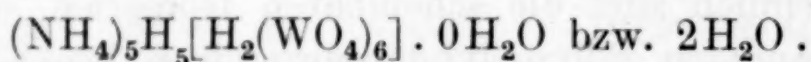
¹ ROSENHEIM und FELIX, *Z. anorg. Chem.* 79 (1913), 300.

wässrigen Lösungen unbeständiger sind, wie die Paramolybdänate, während umgekehrt das noch höher komplexe 12-Wolframsäure-aquatanion (Metawolframatanion) widerstandsfähiger ist, als das 12-Molybdänsäureaquatanion (Tetramolybdänatanion).

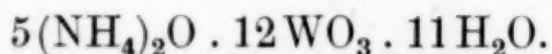
Aus einer Lösung von Wolframtrioxyd in Ammoniak scheidet sich ganz analog wie bei den Molybdänaten das sehr schwer lösliche Ammoniumparawolframat aus. Sichtet man die sehr zahlreichen und teilweise widerspruchsvollen Literaturangaben¹, so ergibt sich deutlich, daß wahrscheinlich nur zwei Hydrate dieses Salzes existieren, die den folgenden Molekularformeln entsprechen:



Das erstere, in mikroskopischen rechteckigen Tafeln kristallisierend, scheidet sich bei höherer Temperatur², das letztere, glänzende prismatische Nadeln, bei Zimmertemperatur und darunter aus. Macht man für die Parawolframate die analogen Annahmen wie für die Paramolybdänate, so wären diese Salze zu formulieren als



$(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]$ verliert bei schwachem Erwärmen auf 60° schon etwas Ammoniak und bei 100° etwa 2% an Wasser und Ammoniak, so daß von den in der Formel $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ enthaltenen Wasser (ber. 3.97%) annähernd 4 Mol fester gebunden bleiben. Durch mehrfaches Umkristallisieren des käuflichen Ammoniumparawolframates wurde das in Nadeln kristallisierende 11-Hydrat dargestellt.



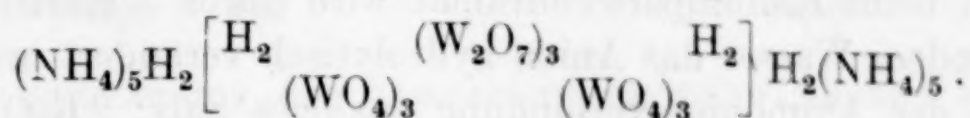
Berechnet:		Erhalten:
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.02	7.96
WO_3	85.87	85.61
H_2O	6.11	6.43

Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit ergab bei 78° Gewichtskonstanz nach 30 Stunden bei Verlust von 3.94% = 7 Mol H_2O bei 100° einen Knick in der Entwässerungsgeschwindigkeitslinie, nach 2½ Stunden bei Verlust von 3.83% = 7 Mol H_2O ; weiterhin trat bei 100° Verlust von Ammoniak ein. Dieses Ergebnis stimmt mit den älteren Angaben vollständig überein: bei 100° und im Vakuum stellten fest einen Wasserverlust von 3.84%: Lotz,

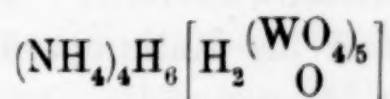
¹ Vgl. GMELIN-KRAUT, Bd. III, 1, S. 742 und 1410.

² TAYLOR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **24** (1902), 629.

3.87 %: MARIGNAC. Mithin enthält Ammoniumparawolframat ganz ebenso wie Guanidiniumparamolybdänat (vgl. S. 147) nur 4 Mol Konstitutionswasser und es ist, wie oben ausgeführt, wahrscheinlich, daß das primär vorhandene, aber unbeständige Anion $[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]^x$ unter Wasseraustritt Kondensationsprodukte bildet, wie



Das Parawolframat ist ganz, entsprechend der geringeren Acidität der Wolframsäure, leichter der Hydrolyse unterworfen wie das analoge Molybdänat. Demgemäß tritt bei den Parawolframaten schon eine Hydrolyse des Anions ein unter denselben Bedingungen, unter denen bei den Paramolybdänaten nur eine hydrolytische Abspaltung des Kations sich vollzieht und das Anion unverändert bleibt, wie z. B. bei der Bildung von Trimolybdänat aus Paramolybdänat. Beim längeren Sieden der wässrigen Lösung tritt hier Ammoniakverlust ein und es scheidet sich nach übereinstimmenden Angaben verschiedener Beobachter¹ $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{H}_2\text{O}$ aus. Nach den hier gemachten Annahmen wäre diese Verbindung als:



oder etwa als ein polymeres Kondensationsprodukt dieses Moleküls zu betrachten.²

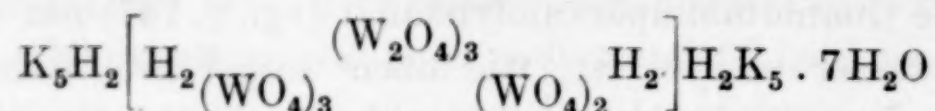
Vom Kaliumparawolframat ist bisher nur ein dem Ammoniumsalz entsprechendes 11-Hydrat bekannt, das demnach analog zu formulieren wäre. Nach den älteren Angaben der Literatur widerspricht aber dieser Annahme die Tatsache, daß die Verbindung über 100° nach RICHE gar kein Wasser,

¹ GMELIN-KRAUT, Bd. III, 1, S. 741, 1410.

² Bei der Kritik dieser Beobachtungen muß man allerdings erwägen, daß die für die verschiedenen Formeln berechneten Analysenwerte, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, so ähnlich sind, daß eine ganz sichere Unterscheidung der einzelnen Verbindungen lediglich auf analytischer Grundlage kaum angängig erscheint. Die für die folgenden Formeln berechneten Werte sind:

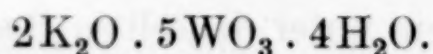
$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} :$	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.02	WO_3	85.87	H_2O	6.11 %
$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} :$	„	7.68	„	85.67	„	6.65 „
$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} :$	„	8.20	„	87.82	„	3.97 „
$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} :$	„	7.89	„	88.01	„	4.09 „
						11*

nach MARIGNAC nur 1.4% Wasser abgibt, während sie nach der Formel



ungefähr 3.9% verlieren müßte.

Auch beim Kaliumparawolframat wird durch Umkristallisation aus siedendem Wasser das Anion hydrolytisch verändert und es entsteht ein der Ammoniumverbindung analoges Salz: $2\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe wurde direkt gewonnen durch Fällung einer Natriumparawolframatlösung in der Wärme mit Kaliumchlorid. Es kristallisiert in prismatischen mikroskopischen Tafeln.



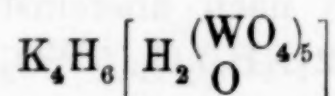
Berechnet:¹

K_2O	13.25
WO_3	81.68
H_2O	5.07

Erhalten:

13.46
81.73
5.22

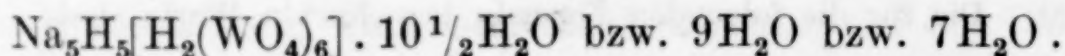
Bei Annahme der Formel



wäre die Verbindung kristallwasserfrei. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die bisher als Kaliumparawolframat bezeichneten Präparate identisch mit diesem Salze oder wenigstens teilweise Gemische beider Verbindungen sind.

Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit mit obigem Präparate ergab, daß bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd sowie bei 60° und 78° kein Wasserverlust eintrat, daß dagegen bei 100° sehr langsam, aber kontinuierlich alles Wasser (5.13%) fortging.

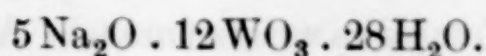
Das Natriumparawolframat erhält man durch Zusatz von Salzsäure zu einer wässrigen Lösung von normalem Wolframat bis die letztere gegen Lackmus neutral reagiert. Nach den älteren Angaben² sind drei Hydrate des Salzes bekannt. Bei Zimmertemperatur und darunter kristallisiert $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ aus, bei höheren Temperaturen erhält man ein 25- und ein 21-Hydrat. Nach der hier vertretenen Annahme wären die Verbindungen zu formulieren als:



¹ Auch hier liegen die Werte sehr nahe den für das Parawolframat berechneten. $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. K_2O 13.62; WO_3 80.65; H_2O 5.73%.

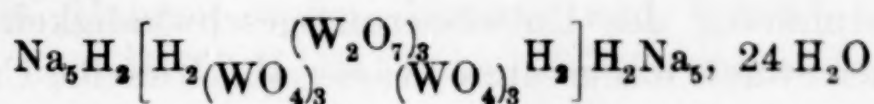
² GMELIN-KRAUT, Bd. III, 1, S. 807.

Es wurde das bei Zimmertemperatur kristallisierende 28-Hydrat analysiert.



Berechnet:		Erhalten:	
Na_2O	8.61		9.00
WO_3	77.38		77.26
H_2O	14.01		14.10

Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit ergab bei 78° Gewichtskonstanz nach 14 Stunden mit einem Verlust von 11.70% = 23.4 Mol H_2O , bei 100° nach 11 Stunden mit einem Verlust von 11.9% = 23.8 Mol H_2O . Der Rückstand war unverändert löslich in Wasser. Mithin enthält das Salz 4 Mol Konstitutionswasser und ist analog den anderen Parawolframaten zu formulieren:

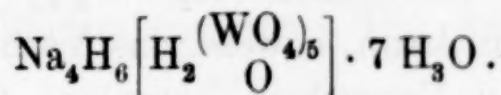


Äquivalentes Leitvermögen von 1/10 $[5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}]$ bei 25°.

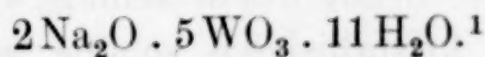
v :	32	64	128	256	512	1024
λ :	68.5	79.8	90.8	100.3	110	121.8

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 53.3.$$

Wird eine Lösung von Natriumparawolframat längere Zeit zum Sieden erhitzt, so zeigt eine schwache Trübung an, daß eine geringe Zersetzung eingetreten ist. Wie bei den anderen Parawolframaten ist das Anion hydrolytisch verändert und man erhält beim Einengen der Lösung kleine prismatische Kristalle von



Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man ein $\frac{2}{1}$ n.- Na_2WO_4 -Lösung mit $\frac{2}{1}$ n.- HCl versetzt, und zwar auf 10 ccm der ersteren 3 bis 6 ccm verwendet und die Lösung bei 40 oder 60° einengt.



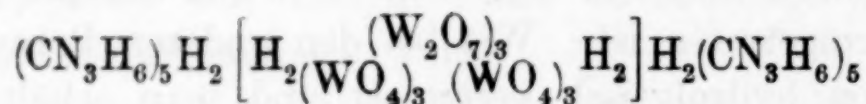
Berechnet:		Erhalten:	
Na_2O	8.37	8.27	8.45
WO_3	78.27	78.03	78.41
H_2O	13.36	13.74	13.64

¹ In der älteren Literatur (vgl. Gmelin-Kraut, Bd. III, 1, S. 807 u. 808) sind drei verschiedene Verbindungen beschrieben, die alle untereinander und mit der vorliegenden identisch sind, nämlich $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{WO}_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ (Lefort, C. 82, 1181), $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 10 \text{WO}_3 + 21 \text{H}_2\text{O}$ (Gibbs, Proc. Am. Acad. 15, 1) und $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{WO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (Marignac, Ann. chim. phys. (3) 69, 50).

Setzt man eine Lösung von Natriumparawolframat mit Guanidiniumchlorid um, so erhält man das schwerlösliche, in Nadeln kristallisierende Guanidiniumparawolframat. Aus kalten Lösungen scheidet es sich als mikrokristallinischer Niederschlag als 7-Hydrat, aus heißer verdünnter Lösung in gut ausgebildeten Nadeln als 4-Hydrat aus. Beim Trocknen an der Luft bei Zimmertemperatur geht das 7-Hydrat, offenbar bei Zimmertemperatur instabil, in das 4-Hydrat über.

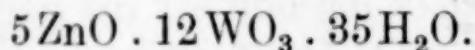
$5(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				$5(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
Berechnet:		Erhalten:		Berechnet:		Erhalten:	
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O}$	18.94	18.40	18.51		19.30		19.16
WO_3	77.55	77.8	77.25		78.72	78.71	78.61
H_2O	3.51				1.98		

Beide Hydrate sind beim Erwärmen sehr unbeständig und geben bei der Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit schon bei 78° nach einer Stunde das gesamte Wasser ab. Dieselbe Unbeständigkeit zeigt sich beim Kochen der wässrigen Lösung des Salzes, wobei ziemlich bald eine starke Trübung eintritt. Ob hierbei, wie bei den anderen Parawolframat en etwa die hydrolytische Bildung von $2(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ eintritt, ließ sich noch nicht entscheiden. Die Zusammensetzung der beiden Hydrate spricht jedenfalls dafür, daß primär vorhandenes $(\text{CN}_3\text{H}_6)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]$ sekundär in



übergeht.

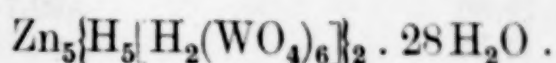
Daß tatsächlich das Anion $[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]^X$ unter gewissen Umständen beständig sein kann, beweist das Verhalten mancher Metallparawolframate. Bei Versuchen, komplexe 6-Wolframsäuremetallanionen darzustellen, die weiter unten beschrieben werden, wurde reines Zinkparawolframat erhalten. Setzt man zu einer Lösung von 20 g Natriumparawolframat eine solche von 6 g Zinksulfat, so geht der anfangs entstehende Niederschlag wieder in Lösung und nach kurzem Stehen kristallisieren schöne weiße, schwer lösliche Nadeln aus.



Berechnet:		Erhalten:	
ZnO	10.65	10.30	10.60
WO_3	72.85	72.90	72.65
H_2O	16.50	16.69	16.65

Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit ergab hier in mehreren Versuchsreihen übereinstimmend bei 100° Gewichts-

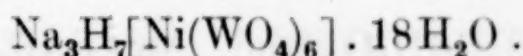
konstanz nach 5 Tagen bei einem Verlust von 13.05 bzw. 13.10% entsprechend 28 Mol H_2O . Der Trockenrückstand war unzersetzt und klar in siedendem Wasser löslich. Dieser Befund stimmt auf die Formel:



2. Metallparawolframate.

Die wesentlich geringere Beständigkeit des 6-Wolframsäureaquat-anions, verglichen mit der des Paramolybdänatanions zeigt sich auch in der geringeren Neigung des ersteren zur Bildung komplexer 6-Wolframsäuremetallanionen. Von den dreiwertigen Metallen bildet nur das Eisen beständige Verbindungen der Zusammensetzung¹ $\text{R}_4\text{H}_5[\text{Fe}(\text{WO}_4)_6]$, die den Molybdänaten entsprechen. Vom dreiwertigen Mangan wollen ROGERS und SMITH² das sehr unbeständige Salz $(\text{NH}_4)_4\text{H}_5[\text{Mn}(\text{WO}_4)_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ isoliert haben. Einige zweiwertige Metalle ergeben bei der Einwirkung auf Alkaliparawolframate, wie schon C. GONZALEZ³ feststellte, Doppelsalze, deren Zusammensetzung aber von derjenigen der komplexen Molybdänate wesentlich abweicht.

Bei Versuchen, die den 6-Molybdänsäurenickeloaten analogen Wolframsäureverbindungen zu erhalten, wurden die folgenden Salze dargestellt. Bei Zusatz einer wässrigen Lösung von 3 g Nickelnitrat zu einer solchen von 30 g Natriumparawolframat geht der anfangs entstehende Niederschlag wieder in Lösung und es kristallisiert aus der tiefgrünen Lösung eine aus feinen hellgrünen Nadeln bestehende Verbindung aus. Die Analyse derselben führt zu der Formel:



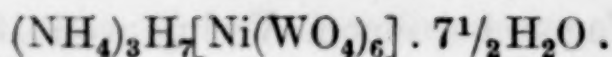
Berechnet:		Erhalten:	
Na_2O	4.77	3.96	4.18
NiO	3.85	4.19	4.03
WO_3	71.49	71.08	71.00
H_3O	19.89		19.52

Suspendiert man in einer Lösung von 3 g Nickelnitrat etwa 30 g Ammoniumparawolframat und kocht die Lösung einige Stunden lang unter Einleiten von Wasserdampf, so geht der anfänglich entstandene amorphe, grüne Niederschlag in ein hellgrünes, mikrokristallinisches Pulver über.

¹ A. ROSENHEIM und H. SCHWER, *Z. anorg. Chem.* **89** (1914), 233.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* **26**, 1474.

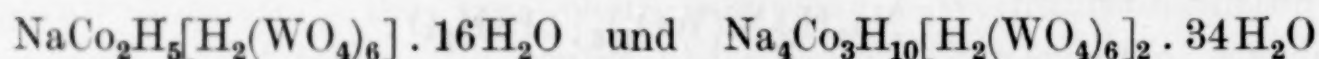
³ *Journ. prakt. Chem.* [2] **36**, (1897) 44.



Berechnet:		Erhalten:	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	4.47	4.25	4.12
NiO	4.30	4.50	4.75
WO_3	79.86	79.74	79.94
H_2O	11.37		11.14

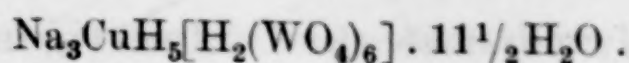
Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit bei 78 und 100° ergab Gewichtskonstanz bei einem Verlust von etwa 8.00% = $7\frac{1}{2}$ Mol H_2O . Trotzdem liegt kein Beweis dafür vor, daß diese Verbindungen tatsächlich komplexe 6-Wolframsäurenickeloate sind; sie können ebensowohl auf 6-Wolframsäureaquate der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{NiH}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bzw. $(\text{NH}_4)_3\text{NiH}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aufgefaßt werden. Für diese letztere Annahme spricht die Tatsache, daß sie zum Unterschied von den blauen 6-Molybdänsäurenickeloaten BARBIERIS die grüne Ionenfärbung des zweiwertigen Nickels zeigen, und daß bei der Umsetzung der Lösung des Natriumsalzes mit Bariumchloridlösung nickelfreies weißes Bariumparawolframat ausfällt.

Unterstützt wird diese letztere Annahme dadurch, daß die Zusammensetzung der analog dargestellten Kobaltsalze von derjenigen der Nickelsalze abweicht und dafür spricht, daß das Kobalt als Kation, nicht aber als Bestandteil eines komplexen Anions fungiert. Bei Zusatz einer Kobaltsulfatlösung zu einer Natriumparawolframatlösung wurden rosenrote kristallinische Niederschläge erhalten, die, wie auch schon GONZALES feststellte, je nach der Konzentration der Kobaltlösung in ihrem Kobaltgehalt schwankten. Die beiden dargestellten, äußerlich ganz gleichen Präparate ergeben die folgenden Formeln:



Berechnet:		Erhalten:		Berechnet:		Erhalten:	
Na_2O	1.80	1.62	2.10	3.20		2.78	
CoO	7.70	7.70	7.51	5.80		5.93	
WO_3	71.90	71.65	71.61	71.90		72.00	
H_2O	18.60		18.36	19.10		18.78	

Versetzt man eine kaltgesättigte Lösung von etwa 20 g Natriumparawolframat bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 3 g Kupfersulfat, so scheidet sich ein mikrokristallinisches hellblaues Pulver aus. Dasselbe wird beim Erwärmen der Lösung unter Bildung von hellgrünem, amorphem Kupferparawolframat hydrolytisch zersetzt. Anders wie bei den komplexen Molybdänanaten (vgl. S. 149), wird beim Erkalten der Lösung hier das Doppelsalz nicht zurückgebildet. Die Analyse des blauen Pulvers ergab die Formel:

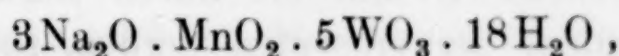


Berechnet:		Erhalten:	
Na_2O	5.08	4.96	5.10
CuO	4.10	4.19	4.15
WO_3	76.06	76.26	76.13
H_2O	14.76		14.43

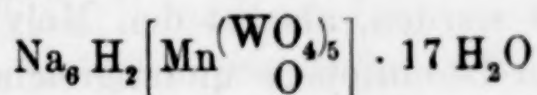
Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit bei 100° ergab Gewichtskonstanz bei einem Verlust von 11.16% = 11.4 Mol H_2O .

Diese Parawolframate zweiwertiger Metalle unterscheiden sich trotz teilweise ganz analoger Zusammensetzung hiernach in ihren Eigenschaften vollständig von den Molybdänaten. Alles spricht dafür, daß während dort die Metalle komplex im Anion gebunden sind, sie hier als Kationen fungieren, und das entspricht wiederum, wie schon oben ausgeführt, der geringen Beständigkeit und geringeren Neigung zur Komplexbildung des Anions $[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]^X$.

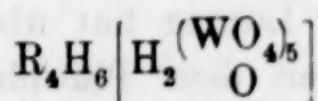
Ebenso abweichend verhalten sich die Parawolframate in bezug auf die Komplexbildung gegen vierwertige Elemente. Von diesen bildet das Silicium die bekannten 12-Wolframsäuresilikate, die nach der schon oben angeführten Beobachtung, daß die 12-Wolframsäureverbindungen beständiger sind als die 12-Molybdänsäuresalze, wesentlich stabiler sind als die analogen Molybdänate. Während aber die anderen Elemente der vierten Gruppe des Periodischen Systems fast ausnahmslos unter Komplexbildung mit Paramolybdänaten reagieren, sind ähnliche Salze der Parawolframate bisher nicht erhalten. Nur das vierwertige Mangan bildet, wie JUST¹ fand und H. SCHWER bestätigte², die gut kristallisierende Verbindung:



die wahrscheinlich als



zu formulieren ist und damit den durch Hydrolyse aus den Alkali-parawolframaten entstehenden Verbindungen



sehr nahesteht.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903) 3619.

² Inaug.-Diss. Berlin 1914.

Die Heteropolywolframate der fünfwertigen Elemente sind meist 12-Wolframsäureverbindungen und damit als Glieder der Metawolframatreihe noch stabiler als die entsprechenden Molybdänate; das sechswertige Tellur endlich und das siebenwertige Jod bildet in den Reihen $R_6[Te(WO_4)_6]$ und $R_5[J(WO_4)_6]$ Verbindungen, die den Molybdänaten ganz entsprechen.

Die vorstehenden Beobachtungen ergeben, daß ganz entsprechend wie bei den Polymolybdänaten, die Auffassung der Parawolframate als Salze eines 6-Wolframsäureaquatanions $[H_2(WO_4)_6]^X$ eine einheitliche Übersicht über die Eigenschaften und Beziehungen der meisten Polywolframate und Heteropolywolframate gestattet. Die Abweichungen in den Reaktionen der Polywolframate von denen der Polymolybdänate erklären sich im Lichte dieser Auffassung gesetzmäßig als Folgen der geringeren Affinität der Wolframsäure, verglichen mit der Molybdänsäure.

III. Polyvanadinate.

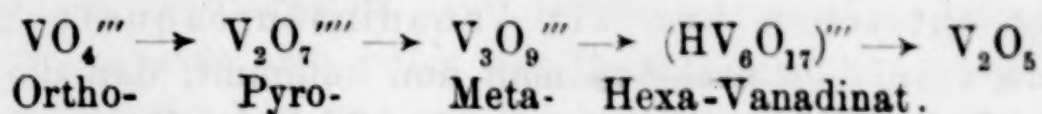
In der Mannigfaltigkeit ihrer Verbindungstypen sind die Polyvanadinate den Polymolybdänaten und Wolframatn vergleichbar. Sie unterscheiden sich aber dadurch von ihnen, daß die verschiedenen Reihen nicht wie dort etwa die Para- und Metawolframate schon durch deutliche qualitative Reaktionen scharf differenziert sind. Da die Übergänge der einzelnen, meist recht instabilen Verbindungen ineinander leicht eintreten und oft durch schwer kontrollierbare hydrolytische Einflüsse hervorgerufen werden, so müssen viele der älteren Angaben über die Existenz gewisser Verbindungen hier noch kritischer betrachtet werden, als bei den Molybdänaten und Wolframatn. Das bisher beschriebene umfangreiche Material ist in der ausgezeichneten Monographie des Vanadiums von A. CHILESOTTI¹ übersichtlich zusammengestellt.

Die Untersuchung von P. DÜLLBERG² über das Verhalten der Vanadinate in wässriger Lösung hat über die Bildung der Polyvanadinatanionen aus dem dem Phosphatanion analogen Orthovanadinatanion $(VO_4)^{III}$ unter Einwirkung von Wasserstoffionen

¹ R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. III, 3, S. 752.

² Zeitschr. f. phys. Chem. 45 (1903), 129.

einige Klarheit gebracht. DÜLLBERG findet, daß sie nach folgendem Schema¹ verläuft:



An Stelle des letzten Gliedes dieser Reihe ist nach den heutigen Kenntnissen, nach denen die angesäuerten Vanadinatlösungen kolloidaler Natur sind und das Vanadinsäuresol enthalten, unzweifelhaft die polymere Formel $(\text{V}_2\text{O}_5)_x$ zu setzen. Damit zeigt sich deutlich, daß bei Zusatz von Wasserstoffionen zu Orthovanadinatlösungen, wie zu erwarten ist, eine zunehmende Polymerisation des Anions stufenweise erst bis zur Entstehung der Polyvanadationen und dann über diese hinaus zum kolloiden Vanadium-5-oxyd eintritt.

Als das höchst polymere Polyvanadinatanion tritt in dieser Reihe das Hexavanadatanion $(\text{HV}_6\text{O}_{17})'''$ auf. DÜLLBERG hat gezeigt, daß die in der älteren Literatur als Divanadate oder Tetravanadate beschriebenen Salze der molekularen Zusammensetzung $\text{R}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ Verbindungen dieses Anions sind und er hat, ähnlich wie es oben für die Polymolybdänate und Wolframate versucht ist, auch die basis-reicheren und -ärmeren Polyvanadinate als Salze desselben Anions erklärt.

Den Beweis für diese Annahme erbrachte er durch Bestimmungen der Neutralisationskurven von Alkalivanadinatlösungen, durch kryoskopische Messungen und durch Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Übergängen einer Reihe in die andere. Wenn ihm dabei auch, wie weiter unten gezeigt wird, einige Irrtümer untergelaufen sind, so ist doch an den Hauptergebnissen nicht zu zweifeln: die Metavanadinate, denen man früher die Formel $\text{R}^{\text{I}}\text{VO}_3$ beilegte, sind Polymere dieser Formel, sehr wahrscheinlich $\text{R}_3\text{V}_3\text{O}_9$, Salze des Anions $(\text{V}_3\text{O}_9)'''$, und die Polyvanadinate der Molekularformel $\text{R}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ enthalten im Anion sechs Vanadiumatome und sind nach DÜLLBERGS Annahme Salze des Anions $(\text{HV}_6\text{O}_{17})'''$.

Während nun die Alkalimetavanadinate sämtlich wasserfrei kristallisieren, enthalten alle Hexavanadinate Kristallwasser und es ließ sich, wie hier gezeigt werden wird, leicht nachweisen, daß ein Teil dieses Wassers konstitutiv gebunden ist. Macht man nun für die sehr schwach elektronegative Vanadinsäure dieselbe Annahme

¹ CHILESOTTI, l. c. S. 757.

wie für die Molybdänsäure und Wolframsäure, so würden die Polyvanadinate unter konstitutiver Mitwirkung des Wassers entstehen und als Vanadinsäureaquate zu betrachten sein. Je nachdem man nun annimmt, daß die Hexavanadinate den 6-Molybdänsäure- oder 12-Molybdänsäureaquaten entsprechen, wären hier die beiden Möglichkeiten zu erwägen:

entsprechend den 6-Molybdänsäureaquaten: $R_4[H_2(VO_3)_6]$

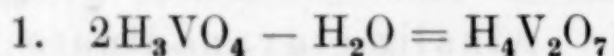
entsprechend den 12-Molybdänsäureaquaten: $R_8[H_2(V_2O_6)_6]$

oder $R_8[H_2(H_2V_2O_7)_6]$.

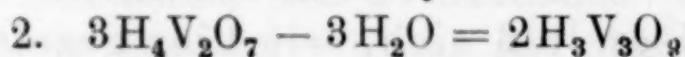
Bei der letzteren Annahme wäre noch die Vorfrage zu erledigen, ob dem zweiwertigen Dimolybdänat bzw. Diwolframradikal $(Mo_2O_7)^{II}$ bzw. $(W_2O_7)^{II}$ ein Divanadinradikal $(V_2O_6)^{II}$ oder ein Pyrovanadinradikal $(H_2V_2O_7)^{II}$ entspricht.

Die Messungen von DÜLLBERG ergaben, wie erwähnt, daß nur sechs Vanadiumatome im Hexavanadinatanion enthalten sind; ebenso spricht die Bildungsweise der Hexavanadinate, die nur bei sehr geringer Wasserstoffionenkonzentration entstehen, und ihr Verhalten in wässriger Lösung dafür, daß sie Analoga der Paramolybdänate und Parawolframate sind und daß Vanadinsäureaquate, die den 12-Molybdänsäure- bzw. 12-Wolframsäureaquaten entsprechen, nicht stabil sind, sondern daß sich unter analogen Verhältnissen hier nur kolloides V_2O_5 bildet. Es wurde daher im folgenden nur die Formel $R_4[H_2(VO_3)_6]$ diskutiert.

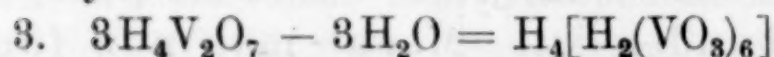
Die Formel $H_4[H_2(VO_3)_6]$ für die hypothetische Hexavanadinsäure entspricht den Forderungen der WERNER-MIOLATISCHEN Theorie, sie ist analytisch kaum von der Formel DÜLLBERGS, $H_4V_6O_{17}$, zu unterscheiden. Nimmt man sie an, so gestalten sich die oben angeführten Annahmen DÜLLBERGS über die Übergänge der verschiedenen Vanadinatanionen ineinander, übertragen auf die hypothetischen freien Säuren, folgendermaßen:



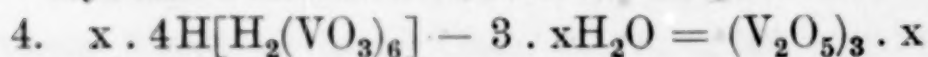
Orthovanadins. Pyrovanadins.



Pyrovanadins. Metavanadins.



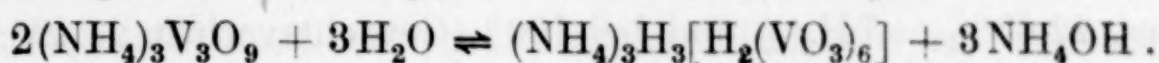
Pyrovanadins. Hexavanadins.



Hexavanadins. Vanadinsäureregel.

Nach den Gleichungen 2 und 3 ist die Hexavanadinsäure ein Polymeres der Metavanadinsäure und unterscheidet sich von derselben durch ihre Basizität. Die Übergänge beider Verbindungsreihen ineinander müssen sich unter der Einwirkung hydrolytischer Einflüsse leicht vollziehen, und es scheint, daß dadurch eine Reihe merkwürdiger älterer Beobachtungen ihre Erklärung finden können.

Wie schon BERZELIUS feststellte, werden die farblosen Lösungen des an und für sich neutral reagierenden Ammoniummetavanadates beim Kochen gelb und entwickeln beim längeren Sieden Ammoniak. Es bilden sich also durch Hydrolyse Polyvanadinatanionen von geringerer Basizität als das Metavanadinatanion. Dieser Vorgang wird möglicherweise ausgedrückt in dem Gleichgewicht:

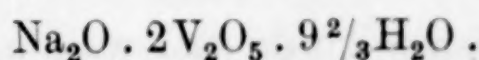


Demgemäß kann man Ammoniummetavanadinat unzersetzt nur aus ammoniakalischer Lösung umkristallisieren.

DÜLLBERG bestimmte die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_9$ aus $\text{Na}_3\text{H}[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6]$ bei Zusatz von NaOH durch Messung der Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches mit der Zeit. Er fand¹, daß hier zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, von denen die eine mit einer Zunahme, die andere mit einer Abnahme des Leitvermögens verbunden ist. Er fand ferner, daß das molekulare Leitvermögen reiner Natriumvanadinatlösungen gesetzmäßig mit wachsender Verdünnung steigt, dann aber von einer Verdünnung $v = 160$ an abnimmt. Es ist nicht unmöglich, daß auch diese beiden Anomalien auf der Existenz des obigen Gleichgewichtes beruhen.

Säuert man eine kaltgesättigte Lösung von Alkaliortho- oder Alkalimetavanadinat mit Essigsäure an, so lange die Rotfärbung der Lösung noch zunimmt, so scheiden sich in der Kälte meist schon sofort die schön kristallisierenden, gelbroten Polyvanadinate der molekularen Zusammensetzung $\text{R}_2^1\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus.

Das schon vielfach untersuchte Natriumsalz entsprach der Formel:



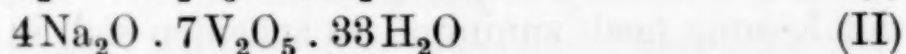
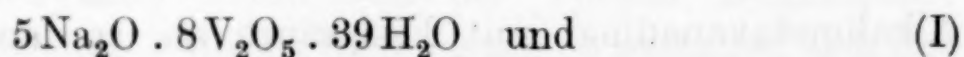
Berechnet:		Erhalten ¹ :	
Na_2O	10.32	10.30	10.26
V_2O_5	60.71	60.25	60.56
H_2O	28.97	29.45	29.68

¹ l. c. S. 178.

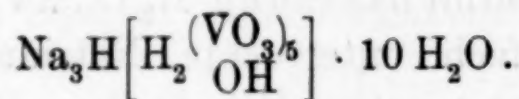
¹ Zur Analyse wurde V_2O_5 jodometrisch, H_2O durch den Glühverlust und Na_2O aus der Differenz bestimmt.

Nach den oben erörterten Annahmen wäre nun diese Verbindung¹ zu formulieren als: $\text{Na}_3\text{H}[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Sie müßte also auf die Molekularformel berechnet $8\frac{2}{3}$ Mol Kristallwasser (25.97%) und 1 Mol Konstitutionswasser (3.00%) enthalten. Sämtliche Versuche zur Konstitutionswasserbestimmung bei höherer Temperatur versagten aber hier, da die Verbindung hydrolytisch gespalten wurde, bevor alles Kristallwasser entwichen war. Bestimmungen der Entwässerungsgeschwindigkeit bei 60° ergaben Gewichtskonstanz bei Verlust von $7\text{H}_2\text{O}$ (21.35%), doch war dabei der Rückstand teilweise rostbraun geworden und unlöslich in kaltem Wasser: ein Anzeichen, daß sich wahrscheinlich V_2O_5 abgeschieden hatte. Dieselbe Erscheinung trat natürlich in verstärktem Maße bei 78° (Gewichtsverlust 22.60% = $7\text{H}_2\text{O}$) und bei 100° (Gewichtsverlust 26.42% = $8.8\text{H}_2\text{O}$) ein. Jedenfalls sprachen diese Ergebnisse dafür, daß ein Teil des Wassers konstitutiv gebunden sei. Die Entwässerung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Phosphor-pentoxyd ergab dagegen sehr scharf einen Gewichtsverlust von 26.01% bei einem Gesamtgehalt von 29.18% H_2O . Es verblieben also in dem klar in kaltem Wasser löslichen gelben Pulver 3.17% = 1 Mol Konstitutionswasser.

Dieselbe Empfindlichkeit gegen hydrolytische Einflüsse wie bei der Entwässerung zeigt das Salz naturgemäß in wässriger Lösung. Die in der Kälte klare, tiefrote Lauge scheidet beim Erwärmen Vanadiumpentoxyd ab, und aus der gelblich roten Lösung kristallisieren beim Einengen im Vakuum rhomboedrische rote Kristalle aus, die identisch sind mit zwei Präparaten, denen FRIEDHEIM und MICHAELIS² die Formeln:

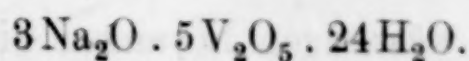


beilegen. Die Verbindung ist sehr wahrscheinlich zu formulieren als:



¹ DÜLLBERG (l. c. S. 166) will auf diese Weise das Salz $\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$ erhalten haben. Diese Angabe steht nicht nur mit dem vorliegenden Befunde, sondern auch mit allen älteren Erfahrungen im Widerspruch und beruht offenbar auf Mängeln der angewandten analytischen Methode. Nach den älteren Angaben soll die Verbindung nur 9 Mol H_2O (27.51%) enthalten. Wiederholt dargestellte und sorgfältig lufttrocken gemachte Präparate ergaben stets den obigen Wassergehalt.

² Z. anorg. Chem. 5 (1894), 441, 443.



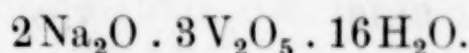
Berechnet:

Erhalten:

			F. u. M. I		II
Na_2O	12.17	12.02	12.00		11.82
V_2O_5	59.57	59.32	59.60	59.14	60.17
H_2O	28.26	28.66	28.40	28.35	28.01

Die Entstehung dieser Verbindung durch Hydrolyse des Anions aus $\text{Na}_3\text{H}[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist leicht verständlich. Diese Hydrolyse unterbleibt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes schwach ansäuert, und man kann es demgemäß aus schwach essigsaurer Lösung unzersetzt umkristallisieren.

Versetzt man die Lösung von 1 Mol $\text{Na}_3\text{H}[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit 1 Mol NaOH und engt sie bei Zimmertemperatur im Vakuum ein, so erhält man rote große triklone Kristalle des vierbasischen Salzes $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, das schon RAMMELSBERG beschrieben und kristallographisch untersucht hat.¹



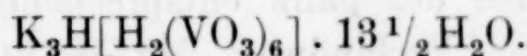
Berechnet:

Erhalten:

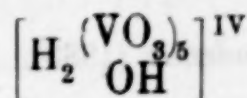
Na_2O	12.93	13.31	13.24
V_2O_5	57.08	56.80	56.92
H_2O	29.99	29.89	29.84

Bei Zusatz von 1 Mol HCl zu der Lösung von 1 Mol $\text{Na}_3\text{H}[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ schied sich beim Eindunsten im Vakuum Vanadiumpentoxyd ab, und es kristallisierte dann das unveränderte Salz aus. Ein stärker saures Natriumhexavanadinat wurde nicht erhalten.

Ganz analog wie das Natriumsalz erhält man durch Zusatz von Essigsäure zu einer Kaliummetavanadinatlösung das Kaliumsalz $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, das nach obiger Annahme zu formulieren ist:



Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Ammoniumchlorid wurde ferner das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Beide Verbindungen sind in der Literatur neben anderen Hydraten schon beschrieben und es geht ferner aus den älteren Angaben hervor, daß sie ebenso wie das Natriumsalz beim schwachen Erwärmen der Lösungen hydrolytisch in Verbindungen des Anions



übergeführt werden.

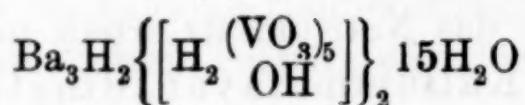
¹ Wied. Ann. 20 (1883), 934.

Erhitzt man die wässrigen Lösungen dieser beiden Salze, am besten unter Einleiten von Wasserdampf, sehr anhaltend zum Sieden, so trüben sie sich bald und es scheiden sich reichliche Mengen von mikroskopischen, in der Durchsicht gelben rhombischen Tafeln mit abgestumpften Ecken aus. Die abfiltrierten Salze sind braungelb und in kaltem Wasser praktisch unlöslich. Die Mutterlauge bleibt hellgelb. Diese beiden Salze, die schon RAMMELSBERG¹ und NORBLAD in Händen gehabt haben, sind wasserfreie Hexavanadinate, also keine Heteropoly-, sondern Isopolyverbindungen. Die Annahme DÜLLBERGS², der sie als saure Salze seiner Hexavanadinsäure mit der Formel $\text{Me}_2^1\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$ belegt, ist mithin unzutreffend.

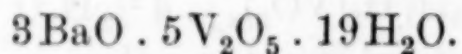
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$			$\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$		
Berechnet:		Erhalten:	Berechnet:		Erhalten:
$(\text{NH}_4)_2$	8.67	8.80	K_2O	14.68	14.56
V_2O_5	91.33	91.12	V_2O_5	85.32	85.39

Es hat also hier unzweifelhaft durch Wasseraustritt ein Übergang der Vanadinsäureaquate $\text{Me}_3^1\text{H}_3\text{V}_6\text{O}_{18}$ in die Isopolyvanadinate $\text{Me}_2^1\text{V}_6\text{O}_{16}$ stattgefunden. Dieser Vorgang entspricht dem oben geschilderten Übergang³ von $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]$ in $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ unter den ganz entsprechenden Bedingungen.

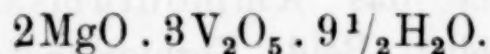
Bei Umsetzung der Natriumhexavanadinatlösung mit Bariumchlorid wurde das ebenfalls schon lange bekannte schön kristallisierende Bariumsalz



erhalten, während bei der ganz entsprechenden Einwirkung von Magnesiumsalzen die Verbindung $\text{Mg}_2[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert.



Berechnet:		Erhalten: ⁴	
BaO	26.77	26.59	26.55
V_2O_5	53.27	53.25	53.34
H_2O	19.26	20.16	26.11



Berechnet:		Erhalten: ⁵	
MgO	10.02	10.06	10.12
V_2O_5	68.55	68.50	68.59
H_2O	21.43	21.44	21.29

¹ *Sitzungsber. Berliner Akademie* (1883), 3.

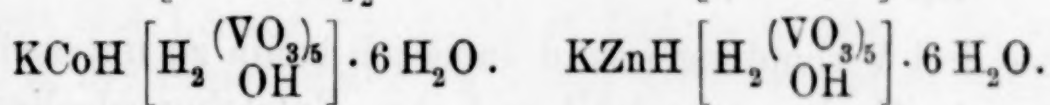
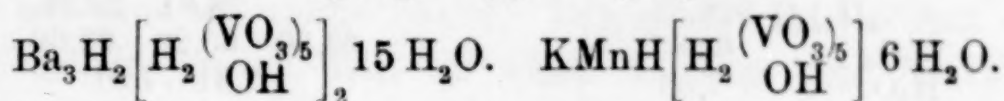
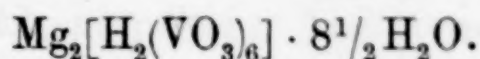
² *l. c.*, S. 173.

³ *Vgl.* S. 142.

⁴ *Vgl.* GMELIN-KRAUT, III, 2, 168.

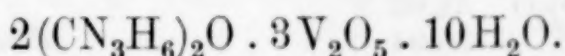
⁵ *Vgl.* GMELIN-KRAUT, III, 2, 175.

Die Zusammensetzung dieser beiden bei ganz denselben Reaktionen erhaltenen Umsetzungsprodukte bestätigt aufs neue die außerordentlich leicht stattfindende reversible Überführbarkeit der beiden Anionen $[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6]^{\text{IV}}$ und $[\text{H}_2(\text{VO}_3)_5]^{\text{IV}}_{\text{OH}}$ ineinander, die hier durch die Elektroaffinität der Kationen offenbar beeinflusst wird. Hierdurch erklärt sich auch die von A. Fock¹ festgestellte Tatsache, daß vollständiger Isomorphismus besteht zwischen den Salzen:



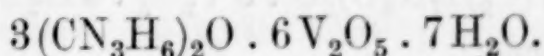
In diesen hochmolekularen Verbindungen wird, ganz ebenso wie bei vielen anderen Heteropolysalzen, der Isomorphismus durch die im Verhältnis zur Masse des Moleküls geringfügigen Abweichungen der Zusammensetzung und des Wassergehaltes nicht beeinträchtigt.

Diese Erfahrungen wurden nun noch durch die Untersuchungen der Polyvanadinate einiger organischer Basen bestätigt. Wird eine mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung von Natrium-orthovanadinat bei gewöhnlicher Temperatur mit Guanidiniumchloridlösung versetzt, so fällt ein dichter, hellgelber Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen unter der Lauge aus homogenen Kristallnadeln besteht. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab annähernd die Formel: $(\text{CN}_3\text{H}_6)_4[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.



Berechnet:		Erhalten:	
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O}$	27.23	26.64	26.73
V_2O_5	54.75	54.49	54.50
H_2O	18.02		

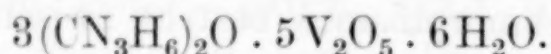
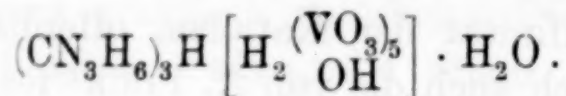
Aus siedender, schwach essigsaurer Lösung umkristallisiert, geht die Verbindung in schöne, rötlichgelbe Nadeln über, deren Analyse zu der Formel führte: $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{H}[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Berechnet:		Erhalten:	
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O}$	25.07	25.68	
V_2O_5	67.22	66.71	
H_2O	7.71	7.60	

¹ Zeitschr. f. Kristallographie 17 (1890), 1.

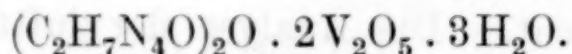
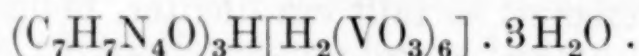
Wurde endlich Natriumhexavanadinatlösung ($\text{Na}_3\text{H}[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6]$) mit Guanidiniumchloridlösung gefällt, die Fällung durch Erhitzen ohne Zusatz von Essigsäure gelöst, so kristallisierten beim Erkalten wiederum schön lange, tiefgelbe Nadeln aus, deren Analyse die Formel ergab:



Berechnet:		Erhalten:		
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O}$	28.58		28.81	28.24
V_2O_5	63.87	63.30	63.26	63.66
H_2O	7.55		7.81	7.91

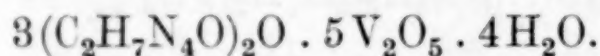
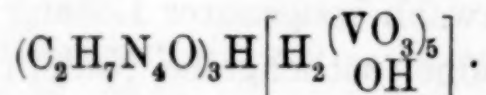
Diese drei Verbindungen sind äußerlich kaum zu unterscheiden; die erste ist offenbar sehr labil und ihre Entstehungsbedingungen sind trotz mannigfacher Versuche noch nicht bestimmt definiert; die letzten zwei stehen aber in denselben Beziehungen zueinander, wie die anderen Alkalipolyvanadinate, und ihre Darstellung ist beliebig reproduzierbar.

Versetzt man eine mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung von Natriumorthovanadinat mit einer Lösung von Dicyandiamiumsulfat, so erhält man einen aus hellgelben Nadeln bestehenden Niederschlag des Hexavanadates



Berechnet:		Erhalten:	
$(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_2\text{O}$	34.63		34.22
V_2O_5	56.94		56.76
H_2O	8.43		9.02

Kristallisiert man diese schwer lösliche Verbindung aus siedendem Wasser um, so erhält man tiefgelbe homogene Kristallblättchen des Hydrolysenproduktes

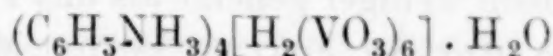


Berechnet:		Erhalten:	
$(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_2\text{O}$	40.36		40.59
V_2O_5	55.27		55.16
H_2O	4.37		4.25

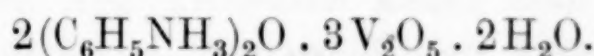
Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit dieser Verbindung, die nach der angenommenen Formulierung nur Kon-

stitutionswasser enthält, ergab bei 60° Gewichtskonstanz nach 144 Stunden bei Verlust von 0.90% = 0,8 Mol H₂O, bei 78° Konstanz nach 96 Stunden bei demselben Verlust.

PRANDTL¹ hat das Aniliniumhexavanadinat

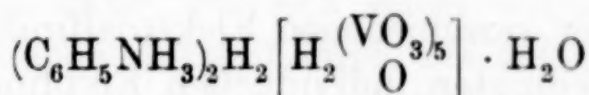


durch Zusatz von Aniliniumchlorid zu einer Lösung von V₂O₅ in Natriumhydroxyd in der Hitze erhalten und genau beschrieben. Das stark hydrolytisch gespaltene Aniliniumchlorid wirkt hierbei offenbar wie eine schwache Säure. Demgemäß erhält man die Verbindung direkt, wenn man zu einer Lösung von Natriumhexavanadinat eine Lösung von Anilin in Essigsäure setzt. Sie kristallisiert ganz der Beschreibung PRANDTLs entsprechend, in tiefbraunen, glänzenden Prismen.

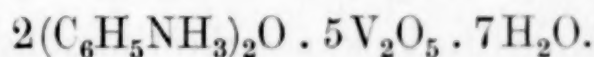


Berechnet:		Erhalten:	
N	5.66	5.66	5.72
V ₂ O ₅	55.14	54.96	55.02
H ₂ O	3.63	4.01	3.92

Kristallisiert man die Verbindung aus siedendem Wasser um, so scheidet sich etwas V₂O₅ ab und kristallisieren hellorangegelbe, kleine Prismen eines Hydrolysenproduktes



aus.



Berechnet:		Erhalten:	
(C ₆ H ₅ NH ₃) ₂ O	28.21	28.01	27.95
V ₂ O ₅	63.06	63.35	63.42
H ₂ O	8.73		

Die Entwässerungsgeschwindigkeit ließ sich bei beiden Aniliniumsalzen nicht bestimmen, da sie sich schon bei niedriger Temperatur allmählich zersetzten.

Diese Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß die Entstehung und Zusammensetzung der meisten Polyvanadinate mit der Auffassung derselben als Derivate einer 6-Vanadinsäureaquosäure H₄(H₂(VO₃)₆) in vollem Ein-

¹ Z. anorg. Chem. 82 (1913), 126.

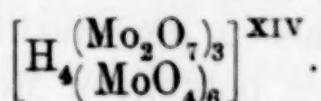
klang steht.¹ Entsprechend der geringeren Elektroaffinität der Vanadinsäure, verglichen mit der Wolframsäure und Molybdänsäure, ist das Anion $[\text{H}_2(\text{VO}_3)_6]^{1\text{V}}$ noch empfindlicher gegen Hydrolyse, wie $[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]^{\text{X}}$ und $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]^{\text{X}}$, und demgemäß zur Bildung komplexer 6-Vanadinsäuremetallanionen noch weniger geneigt als das Parawolframatanion. Es sind bisher in der Literatur keine Metallvanadinate beschrieben, die mit einiger Wahrscheinlichkeit als Salze eines komplexen Vanadinsäuremetallanions angesprochen werden könnten. Nur mit ausgesprochen elektronegativen Elementen, wie dem Phosphor, Arsen und unter Umständen dem Silicium, dem fünfwertigen Jod, dem vierwertigen Selen u. a. m. verbindet sich der Vanadinatrest mitunter gemeinsam mit Molybdänat- und Wolframatrakikalen zu sehr komplizierten Heteropolyanionen, deren Struktur in einer späteren Mitteilung behandelt werden soll.

IV.

Die Auffassung der meisten Polymolybdänate, -wolframate und -vanadinate als Derivate einer hypothetischen Aquosäure gestattet, wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt ist, eine klare und eindeutige Übersicht über die bisher scheinbar sehr komplizierten und voneinander abweichenden Verbindungen. Die Verschiedenheiten ihrer Zusammensetzung und Reaktionen lassen sich in einfacher Weise aus der verschiedenen Elektroaffinität der drei Säuren und der dadurch bedingten individuellen Empfindlichkeit der komplexen Anionen gegen Hydrolyse ableiten. Die experimentellen Befunde wie die Konstitutionswasserbestimmungen, Leitfähigkeitsmessungen usw. stehen in vielen, ja den meisten Fällen in vollem Einklange mit den gemachten Voraussetzungen; in manchen Fällen decken sie sich allerdings nicht vollständig mit denselben; aber dann stets in dem Sinne, daß die untersuchte Verbindung in ihrer Struktur zwar nicht dem angenommenen einfachsten Formelbild entspricht, sondern etwa ein Polymerisationsprodukt oder Kondensationsprodukt desselben ist. Manche Paramolybdänate z. B. sind nach den Ergeb-

¹ Die am stärksten sauren Polyvanadinate, die bisher mit Sicherheit bekannt sind, die oben behandelten „Trivanadinate“ RAMMELBERGS, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ und $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, sind Isopolysalze und gehören also nicht zu diesen Aquosalzen. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **35** [1903], 75) erhielt durch Schmelzen von KCl mit V_2O_5 die beiden Verbindungen $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{V}_2\text{O}_5$. Sollten dieses wirklich reproduzierbare Verbindungen sein, so gehören sie doch sehr wahrscheinlich kaum zu den in Lösungen existenzfähigen Polyvanadinen.

nissen der Konstitutionswasserbestimmungen nicht Salze des Anions $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]^{\text{X}}$, sondern des daraus durch Kondensation entstandenen¹



Solche Komplikationen kann man nicht als ein Beweis gegen die gemachten Annahmen, sondern eher als eine Stütze derselben betrachten.

Erwägt man nun, wie sich diese Annahmen den Anschauungen unterordnen, die man sich heute allgemein über die Bildung von Säuren aus Säureanhydriden oder nach WERNER² „Anhydrosäuren“ macht, so ergeben sich die folgenden Betrachtungen. Wir wissen, daß die meisten Oxyde nur im polymeren Zustande vorkommen, und zwar nimmt im allgemeinen der Grad der Assoziation mit abnehmender Elektroaffinität des mit Sauerstoff im Oxyd verbundenen Elementes stark zu. Bei den Anhydrosäuren kennt man die Polymerisation schon bei Schwefeltrioxyd, man weiß, daß Arsentrioxyd und Phosphortrioxyd selbst bei hoher Temperatur und in Lösungen den Formeln As_4O_6 und P_4O_6 entsprechen, und die Unlöslichkeit, sowie der hohe Schmelzpunkt anderer Säureanhydride, wie Antimonpentoxyd, Siliciumdioxyd und vieler anderer mehr beweisen, daß dieselben hochpolymer sind. Zu den stärkstpolymeren Anhydrosäuren gehören nun unzweifelhaft Wolfram- und Molybdäntrioxyd sowie Vanadiumpentoxyd, wie sich schon allein daraus ergibt, daß sie aus allen Lösungen durch Säuren bei geeigneter Dosierung als Kolloide gefällt werden. Die kolloidale Natur dieser Fällungen ist schon lange, seit GRAHAM, bekannt und neuerdings auch für scheinbar kristallinische Verbindungen wie das Molybdänsäuredihydrat $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erwiesen. In einer späteren Mitteilung soll gezeigt werden, daß die angesäuerten Lösungen aller Polymolybdänate das Sol der Molybdänsäure enthalten.

Die Bildung eines Säurehydrates oder nach WERNER einer „Aquosäure“ aus der Anhydrosäure ist wie jede chemische Reaktion primär eine Addition der mit einander reagierenden Moleküle, aus denen sich erst sekundär ein neues Molekül bildet.³ Selbst die Bildung von H_2SO_4 aus SO_3 und H_2O hat man sich zunächst als molekulare Anlagerung beider Moleküllarten aneinander, vielleicht

¹ Vgl. S. 147.

² A. WERNER, Neuere Anschauungen über anorg. Chemie. 3. Aufl. (1913) S. 273.

³ Vgl. WERNER, l. c., S. 118.

nach vorangegangener Spaltung des polymeren $(\text{SO}_3)_2$ und $(\text{H}_2\text{O})_6$ zu denken und die Bildungswärme von H_2SO_4 aus diesen beiden Bestandteilen umfaßt neben der Reaktionswärme auch die Dissoziationswärme der beiden polymeren Moleküllarten. Diese Reaktion verläuft nun naturgemäß mit einer individuellen, von der Affinität der Anhydrosäure bedingten Geschwindigkeit: bei stark elektronegativen Oxyden wie SO_3 augenblicklich und mit großer Energie, so daß die einzelnen Reaktionsstufen nicht zu unterscheiden sind, bei schwach elektronegativen hochpolymeren Oxyden sehr langsam, stufenweise oder gar nicht, wenn nicht vorher eine Spaltung des polymeren Oxyds erfolgt ist.

So scheint es z. B. nach Versuchen, über die später in anderem Zusammenhang berichtet werden soll, daß das hochpolymere Tellurtrioxyd $(\text{TeO}_3)_x$ bei der Hydratisierung zunächst eine kolloide Tellursäure, vielleicht $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_x$ oder $(\text{H}_2\text{O})_x(\text{TeO}_3)_y$ bildet, die sich langsam, abhängig von Temperatur und Konzentration in $(\text{H}_6\text{TeO}_6)_x$ verwandelt.

Andere, und zwar die meisten, sehr schwach elektroaffinen Anhydrosäuren, wie Siliciumdioxyd und die in vorliegender Abhandlung behandelten Molybdäntrioxyd, Wolframtrioxyd, Vanadiumpentoxyd $(\text{MoO}_3)_x$, $(\text{WO}_3)_x$, $(\text{V}_2\text{O}_5)_x$ bilden mit Wasser direkt gar nicht oder mindestens mit unermessbarer Geschwindigkeit Aquosäuren.¹ Hier entstehen die Anionen der Aquosäuren durch Hydratisierung erst dann, wenn vorher die polymeren Anhydrosäuren gespalten sind, und dies kann durch Wasserstoffionen und weitergehend durch Hydroxylionen erreicht werden. Durch Einwirkung von Mineralsäuren auf diese Anhydrosäuren erhält man bekanntlich, soweit dieselben nicht amphoter reagieren, kolloide Lösungen der Säuren, wie z. B. bei der Kieselsäure und Wolframsäure, also Lösungen, in denen noch hochpolymere Verbindungen enthalten sind.

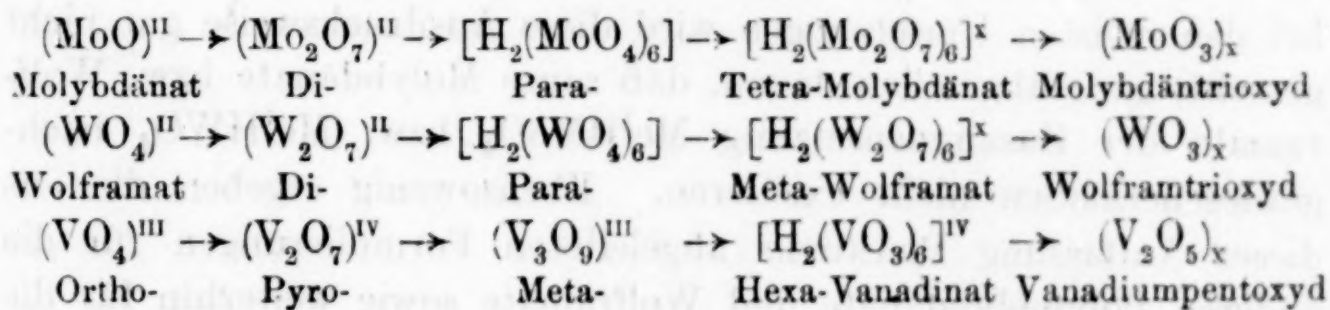
Durch Hydroxylionen werden die Anhydrosäuren aber, offenbar abhängig von der Hydroxylionenkonzentration weitgehend oder voll-

¹ DÜLLBERG hat durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Vanadiumpentoxyd nach Zersetzung der erst entstandenen Pervanadinsäure eine gelbe Lösung erhalten, die nach seiner Ansicht die freie Hexavanadinsäure $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$ enthält. Wahrscheinlich ist diese Lösung aber wenigstens in der Hauptsache das Sol des Vanadiumpentoxyds. DÜLLBERG sagt selbst (l. c., S. 170): „Man konnte auf diese Weise nur ziemlich verdünnte Lösungen herstellen, da konzentrierte sich bald zersetzen, und auch die verdünnten Lösungen schieden im Verlaufe einiger Tage einen braunen Niederschlag von Pentoxyd ab. Beim Kochen der Lösungen trat selbst bei großen Verdünnungen der braune Niederschlag plötzlich auf.“

ständig gespalten und dann hydratisiert. Die starke Hydroxylionenkonzentration der Alkalihydroxydlösungen veranlaßt aus $(\text{MoO}_3)_x$, $(\text{WO}_3)_x$ und $(\text{V}_2\text{O}_5)_x$ die Bildung der Anionen $(\text{MoO}_4)^{\text{II}}$, $(\text{WO}_4)^{\text{II}}$ und $(\text{VO}_4)^{\text{III}}$, die schwächere Hydroxylionenkonzentration der Ammoniumhydroxydlösungen führt bis zu den Anionen¹ $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6]^x$, $[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]^x$ und $(\text{V}_3\text{O}_9)^{\text{III}}$.

Ganz ähnlich verlaufen die Vorgänge wahrscheinlich bei der Bildung von Silikaten und Polysilikaten aus Siliciumdioxid. Bei anderen Metallsäuren, wie der Tellursäure sowie wahrscheinlich der Zinnsäure und auch der Antimonsäure treten noch einige Komplikationen in Folge weitergehender Neigung zur Bildung von Kolloidverbindungen auf; dort scheinen nicht allein die Aquosäuren, sondern teilweise auch die Salze die Eigenschaften hochpolymerer Kolloidverbindungen zu bewahren.

Werden nun die Lösungen, welche die einfachen Ionenarten $(\text{MoO}_4)^{\text{II}}$, $(\text{WO}_4)^{\text{II}}$ oder $(\text{VO}_4)^{\text{III}}$ enthalten, angesäuert, so geht stufenweise, wie oben schon im Anschluß an die Beobachtungen DÜLLBERGS für $(\text{VO}_4)^{\text{III}}$ ausgeführt ist², die Rückbildung der polymeren Ionenarten bis zur kolloiden Anhydrosäure vor sich. Für die drei Säuren verläuft diese Reaktion annähernd nach folgendem Schema:



Diese Schemata machen natürlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit: es ist sehr möglich, daß zwischen den beiden Grenzen, den einfachen Anionen und den kolloiden Anhydrosäuren, noch mehrere Polyanionarten existieren. Sie zeigen aber auch, daß keinesfalls alle Polyanionarten Derivate von Aquosäuren sind, sondern, daß es daneben auch wasserfreie Isopolyanionen gibt, wie oben schon mehrfach gezeigt ist³. Eine schärfere Differenzierung zwischen den

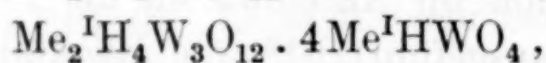
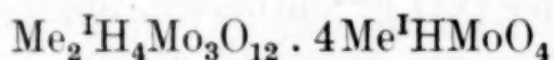
¹ Es möge dahingestellt bleiben, ob tatsächlich die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd in Folge der geringeren Hydroxylionenkonzentration primär aus $(\text{MoO}_3)_x$, $(\text{WO}_3)_x$, $(\text{V}_2\text{O}_5)_x$ Paramolybdänate, Parawolframate und Meta-vanadinate bildet, oder ob zuerst wie bei Alkalihydroxyden normale Salze entstehen, die, unbeständig, dann in diese Verbindungen sekundär übergehen.

² Vgl. S. 167.

³ Vgl. S. 142.

Isopolysalzen und den Heteropolyaquasalzen aufzufinden, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Bleiben hiernach auch noch einige Fragen in betreff der Übergänge der verschiedenen Polyanionarten ineinander ungelöst, so zeigt sich doch, daß die gemachten Annahmen sich zwanglos den gegenwärtigen Kenntnissen über die Bildung von Säurehydraten anpassen. Es ergibt sich ferner aus den vorstehenden Untersuchungen, daß die behandelten Polysalze, insbesondere die Paramolybdänate-Wolframate und Hexavanadinate, Verbindungen individueller, mehr oder weniger stark komplexer Anionen sind, ein Ergebnis, das durch die Beziehungen der Aquatanionen zu komplexen Metallanonen vielfach gestützt ist. Vom Standpunkte dieser Ergebnisse aus sind die Versuche von W. PRANDTL¹, die Struktur der Paramolybdänate und Parawolframate im Anschluß an ältere Untersuchungen zu ergründen, indem er sie als Doppelsalze formuliert, nämlich als:



wohl kaum noch als zeitgemäß zu betrachten. Der Beständigkeit des Paramolybdänat- bzw. Parawolframatanions in Lösungen und bei den meisten Umsetzungen wird diese Ausdrucksweise gar nicht gerecht, ganz abgesehen davon, daß saure Molybdänate bzw. Wolframate der Zusammensetzung $\text{Me}^{\text{I}}\text{HMoO}_4$ bzw. $\text{Me}^{\text{I}}\text{HWO}_4$ nachgewiesenermaßen nicht existieren. Ebenso wenig ergeben die aus dieser Auffassung PRANDTLs abgeleiteten Formulierungen für die anderen Polymolybdänate und Wolframate sowie weiterhin für die vanadinsäurehaltigen Heteropolysalze Bilder, die der Tatsache entsprechen, daß dieselben meist beständige komplexe Anionen enthalten.

Die Folgerungen, die sich von dem in vorliegender Abhandlung gewonnenen Standpunkte aus für die Konstitution einiger vanadinsäurehaltiger Heteropolysalze ergeben, sollen in der nächsten Abhandlung über dieses Gebiet entwickelt werden.

Die aus den Voraussetzungen dieser Abhandlung abgeleitete Erklärung der allmählichen Polymerisation einfacher Anionen zu immer komplexeren Gebilden bis zu kolloidalen Oxyden als Endprodukten und der reversibele Abbau der letzteren unter dem Einfluß von Hydroxylionen steht mit den neuesten Annahmen über

¹ Z. anorg. Chem. **79** (1913), 97; Ber. deutsch. chem. Ges. **48** (1915), 692.

die Natur der Kolloide in vollem Einklang. V. KOHLSCHÜTTER und J. FREY¹ kommen in ihrer Untersuchung über die Kolloidisierung des festen Thoriumoxyds, die am Tage des Abschlusses der vorliegenden Arbeit erschien, zu ähnlichen Folgerungen, die sich, wie sie selbst anführen, schon im Kern in älteren Darlegungen von MENDELEJEFF sowie von WYROUBOFF und VERNEUIL finden. Für die Beziehungen zwischen Kolloidbildung und Molekulargröße bieten nicht nur die hier behandelten Stoffe, sondern auch die meisten anderen hochmolekularen Heteropolyverbindungen ein experimentell wertvolles Material. Viele dieser Verbindungen, vor allem die meisten freien Säuren der gesättigten Grenzreihen bilden kolloidale Lösungen, und es kann als sicher gelten, daß ihre Fähigkeit, Eiweißverbindungen und ähnliche Stoffe zu fällen, dadurch bedingt wird. Die zahlreichen Beobachtungen über diese Zusammenhänge werden den Gegenstand einer weiteren späteren Untersuchung bilden.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **22** (1916), 145.

Berlin N., *Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium,* 7. Mai 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1916.

Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Ruthenium.

Nach Versuchen von G. A. LEUCHS, H. WIESSMANN und O. MAISCH.

Mitgeteilt von A. GUTBIER.

Mit 2 Figuren im Text.

Nach CLAUS¹ nimmt pulverförmiges Ruthenium, wenn es in einem Platintiegel an der Luft auf starke Rotglut erhitzt wird, sehr schnell 18% Sauerstoff auf und wird schwarz. Bei weiterem Glühen schreitet die Oxydation langsam fort, bis das Produkt schwarzblau geworden ist und dann eine Gewichtszunahme von 23 bis 24% erfahren hat. Da der Bildung des Oxyds Ru_2O_3 eine Sauerstoffaufnahme von 23.59% entspricht, nahm CLAUS an, daß diese Verbindung entstanden sei, obwohl er gleichzeitig feststellte, daß das Oxydationsprodukt bei anhaltendem Glühen noch mehr an Gewicht zunimmt, ohne jedoch sich in das Dioxyd, RuO_2 , zu verwandeln.

H. DEBRAY und A. JOLY², die Ruthenium im Sauerstoffstrome erhitzten, stellten ebenfalls fest, daß das Metall sich bei der Oxydation charakteristisch blau färbt und zunächst äußerst schnell Sauerstoff aufnimmt. Sie beobachteten, daß das Gewicht der Probe sich beim Glühen nach einer Stunde um 16.62%, nach 3 Stunden um 20.18%, nach 4 Stunden um 20.91% und nach 5 Stunden um 21.28% vermehrt hatte, und daß hierauf die weitere Sauerstoffaufnahme sich mit sehr geringer Geschwindigkeit vollzog. Im allgemeinen ging die Oxydation des Rutheniums ziemlich unregelmäßig vor sich, und selbst die bei lebhafter Rotglut entstandenen Präparate entsprachen in ihrer Zusammensetzung keineswegs dem Dioxyde. Erst als ein mehrfach gepulvertes Oxydationsprodukt einige Stunden lang im Sauerstoffstrome auf helle Rotglut erhitzt worden war, wurde ein Präparat erhalten, das schön indigoblau und kristallinisch war und als Dioxyd angesprochen werden konnte, da es 76.47% Ruthenium enthielt, während sich für RuO_2 76.07% berechnen. H. DEBRAY und A. JOLY beobachteten ferner, daß sich, wenn die Temperatur

¹ *Lieb. Ann.* 59 (1846), 236.

² *Compt. rend.* 106 (1888), 328 u. 1494.

über die Silberschmelzhitze hinaus stieg, an den Stellen des Rohres, deren Temperatur nicht höher als 500° war, ein Ring von Kristallen des Dioxyds absetzte, und daß neben diesem sich ein zweiter befand, der bei niedrigerer Temperatur entstanden war und aus einem schwarzen und amorphen, anscheinend höheren Oxyd bestand. Wurde andererseits das Dioxyd 10 Stunden lang bei 1000° in der Luftleere oder in einer Atmosphäre von Stickstoff geglüht, so zersetzte sich ein Teil zu Metall und Sauerstoff, während ein anderer Teil unverändert in schönen Kristallen sublimierte; außerdem entstand ein schwarzer Anflug einer nicht näher untersuchten, amorphen Sauerstoffverbindung.

A. GUTBIER und F. RANSOHOFF¹ wiederholten den Versuch von CLAUS, indem sie Ruthenium an der Luft erhitzten, und beobachteten im Mittel von 4 Versuchen eine Sauerstoffaufnahme von 27%, die durch weiteres Glühen nicht mehr erhöht werden konnte. Gleichzeitig konnte der experimentelle Nachweis dafür geführt werden, daß die Höhe der Oxydation ausschließlich von der Größe der Oberfläche abhängt. Während bei pulverförmigem Metall nach achtstündigem Glühen 27% Sauerstoff aufgenommen worden waren, ließ sich bei einer anderen Probe, welche aus feinen Stücken von geschmolzenem Metall bestand, nur eine Gewichtszunahme von 21.4% feststellen. A. GUTBIER und F. RANSOHOFF kamen auf Grund ihrer Versuche zu dem Schlusse, daß das Glühprodukt sehr wahrscheinlich ein inniges Gemenge von Metall und Dioxyd darstelle, in welchem letzteres, wie aus dem hohen Sauerstoffgehalt der Präparate und aus der ihnen eigenen stahlblauen Färbung hervorgeht, vorwalten müsse. Jedenfalls gelang es unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht, durch Erhitzen von pulverförmigem Ruthenium an der Luft eine wohldefinierte Sauerstoffverbindung zu erhalten.

Ich habe, da mir die seinerzeit mit F. RANSOHOFF ausgeführte Untersuchung nicht genügende Aufklärung gebracht hatte, der Frage nach der Konstitution derjenigen Produkte, welche sich aus metallischem Ruthenium unter der Einwirkung von Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen bilden, auch weiterhin Interesse entgegengebracht und im Jahre 1909 durch Hrn. G. A. LEUCHS, im Jahre 1910 durch Hrn. H. WIESSMANN und im Jahre 1913 durch Hrn. O. MAISCH diesbezügliche Versuche anstellen lassen, über welche ich hier im Zusammenhange berichten möchte, nachdem nun die verschiedenen Widersprüche aufgeklärt worden sind.

¹ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 248.

Erste Versuchsreihe.Bearbeitet von G. A. LEUCHS.¹

Das zu diesen Versuchen verwendete pulverförmige Ruthenium war so hergestellt worden, daß man Rutheniumtetroxyd mit Alkohol reduzierte und das hierbei entstehende Oxyd durch Wasserstoff in Ruthenium verwandelte.

Versuch 1. Man wog das Metallpulver in einen tarierten Rosetiegel ein, den man, um die reduzierend wirkenden Flammengase abzuhalten, nach dem Vorschlage von O. BRUNCK² in eine durchlochte Asbestplatte einhängte, und erhitzte es unter Einleiten von getrocknetem Sauerstoff über dem Gebläse. Das Glühprodukt wies bereits nach zweimaligem Erhitzen von je 15 Minuten Dauer konstantes Gewicht auf, bildete nach dem Zerreiben ein stahlblaues Pulver und lieferte bei der Reduktion im Wasserstoffstrome die folgenden Analysenzahlen.

0.1690 g Substanz gaben: 0.1313 g = 77.69% Ru.
 0.1076 g „ „ 0.0838 g = 77.88% Ru.

Da sich für RuO_2 76.07%, für Ru_2O_3 80.91% Ruthenium berechnen, war also weder das eine, noch das andere Produkt erhalten worden. Indessen darf nicht übersehen werden, daß diese Analysenzahlen sich dem für das Dioxyd berechneten Werte nähern.

Versuch 2. Der erste Versuch wurde sogleich wiederholt. Hier mußte der Tiegel 7mal je 20 bis 30 Minuten lang geglüht werden, ehe sich Gewichtskonstanz einstellte. Die Analyse des Oxydationsprodukts ergab folgendes:

0.3844 g Substanz gaben: 0.3052 g = 79.40% Ru.
 0.5919 g „ „ 0.4680 g = 79.07% Ru.

Auch hier war also keine Übereinstimmung mit einem der beiden berechneten Werte festzustellen, doch neigte der Rutheniumgehalt des Oxydationsproduktes mehr der Formel Ru_2O_3 zu.

Versuch 3. Da es möglich zu sein schien, daß man die bei den beiden vorhergehenden Versuchen festgestellte Gewichtskonstanz nur durch Zufall erreicht hatte, wurde dieser Versuch in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz nur 2mal je 20 bis 30 Minuten im Sauerstoffstrome vor dem Gebläse glühte und die Substanz nach dem

¹ Die Versuche des Hrn. G. A. LEUCHS sind im Jahre 1909 im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt worden. Vgl. dessen Dissertation, Erlangen 1909.

² Z. *analyt. Chem.* **34** (1895), 171. Vgl. auch A. GUTBIER und G. BRUNNER, Z. *angew. Chem.* **17** (1904), 1137.

erstmaligen Erhitzen sorgfältig im Achatmörser verrieb. Das auf diese Art entstehende stahlblaue Oxydationsprodukt ergab bei der Analyse den folgenden Wert:

0.3510 g Substanz gaben: $0.2825 \text{ g} = 80.48\% \text{ Ru.}$

Es war also ein Produkt erhalten worden, das nur wenig von der Zusammensetzung der Verbindung Ru_2O_3 abwich.

Versuch 4. Der dritte Versuch wurde wiederholt, und es wurde hierbei festgestellt, daß bei dem zweimaligen Glühen von der angegebenen Zeitdauer Gewichtskonstanz des Reaktionsproduktes nicht zu erzielen war. Die Substanz lieferte folgenden Analysenwert:

0.2992 g Substanz gaben: $0.2447 \text{ g} = 81.78\% \text{ Ru.}$

Sie war also, obwohl die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten worden waren, weniger weitgehend oxydiert worden, als diejenige, welche bei dem vorhergehenden Versuche entstanden war.

Versuch 5. Hier wurde das Ruthenium in ein tariertes Porzellanschiffchen eingewogen und in diesem in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase im Sauerstoffstrome bis zum konstanten Gewichte erhitzt. Man konnte deutlich beobachten, wie das feine Metallpulver schon nach einigen Augenblicken in der heißen Sauerstoffatmosphäre erglühte und sich in ein Pulver von schöner stahlblauer Farbe verwandelte. Die Analyse des Endproduktes ergab:

0.2439 g Substanz gaben: $0.1973 \text{ g} = 80.90\% \text{ Ru.}$

also einen mit dem für die Verbindung Ru_2O_3 berechneten, theoretisch übereinstimmenden Wert.

Versuch 6. Wir wiederholten den vorhergehenden Versuch, nahmen jedoch keine Rücksicht auf eintretende Gewichtskonstanz, sondern verrieben die Substanz nach jedesmaligem Glühen im Achatmörser und setzten das Erhitzen 3 Tage lang fort. Das Endprodukt war wiederum stahlblau und lieferte bei der Analyse das folgende Ergebnis:

0.1232 g Substanz gaben: $0.0971 \text{ g} = 78.81\% \text{ Ru,}$

somit eine Zahl, welche wiederum weder auf RuO_2 noch auf Ru_2O_3 stimmte.

Die Versuchsreihe, die hier abgebrochen wurde, hatte also zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt. Es war vielmehr nur das festgestellt worden, was früher schon H. DEBRAY und A. JOLY gefunden hatten, daß nämlich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen Oxydationsprodukte mit sehr wechselndem Gehalte an Sauerstoff erhalten werden.

Zweite Versuchsreihe.Bearbeitet von H. WIESSMANN.¹

Zu diesen Versuchen diente pulverförmiges Ruthenium, das auf die gleiche Weise, wie das Präparat des Hrn. G. A. LEUCHS, über Rutheniumtetroxyd hergestellt worden war.

Versuch 1. Das Material wurde an der Luft in doppelten Porzellantiegeln erhitzt, von denen der äußere außerdem noch in den Ausschnitt einer Asbestplatte eingehängt wurde, so daß das Metallpulver vor der reduzierenden Wirkung der Flammengase so weitgehend als möglich geschützt war. Man rührte das Oxydationsprodukt von Zeit zu Zeit mit einem Platindrahte um, wie das schon bei den Versuchen von A. GUTBIER und F. RANSOHOFF geschehen war, und wog den inneren Tiegel immer erst, nachdem er $\frac{1}{2}$ Stunde im Exsikkator gestanden hatte. Auf diese Weise wurden die in Tabelle 1 verzeichneten Ergebnisse gewonnen.

Tabelle 1.

Angewandt: 0.2495 g Ru.					
Gesamte Glühdauer in Stunden	Tem- pera- tur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in
			g	% (scheinbar)	% (scheinbar)
1	Mikro- brenner	0.2647	0.0152	6.09	5.74
2		0.2696	0.0201	8.06	7.45
3		0.2718	0.0223	8.94	8.20
4		0.2741	0.0246	9.86	8.97
5		0.2766	0.0271	10.86	9.80
6		0.2770	0.0275	11.02	9.93
7		0.2781	0.0286	11.46	10.28
8		0.2791	0.0296	11.86	10.60
9		0.2798	0.0303	12.14	10.83
10		0.2805	0.0310	12.42	11.05
11		0.2810	0.0315	12.63	11.21
12		0.2816	0.0321	12.87	11.40
13		0.2822	0.0327	13.11	11.59
14		0.2827	0.0332	13.31	11.75
15		0.2830	0.0335	13.43	11.84
16		0.2832	0.0337	13.51	11.90
18		0.2832	0.0337	13.51	11.90
19	Bunsen- brenner	0.2834	0.0339	13.59	11.96
21		0.2840	0.0345	13.83	12.15
23		0.2846	0.0351	14.07	12.33
27		0.2875	0.0380	15.23	13.22

¹ Die Versuche des Hrn. H. WIESSMANN sind ebenfalls im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen, und zwar im Jahre 1910 ausgeführt worden. Vgl. dessen Dissertation, Erlangen 1911.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Gesamte Glühdauer in Stunden	Tem- pera- tur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in % (scheinbar)
			g	% (scheinbar)	
28	Bunsen- brenner	0.2879	0.0384	15.39	13.34
31		0.2881	0.0386	15.47	13.40
32		0.2881	0.0386	15.47	13.40
33		0.2910	0.0415	16.63	14.26
38	Teclu- brenner	0.2933	0.0438	17.56	14.93
42		0.2953	0.0458	18.36	15.51
47		0.2974	0.0479	19.20	16.11
52		0.2990	0.0495	19.84	16.55
53	Gebläse	0.2990	0.0495	19.84	16.55
54		0.2990	0.0495	19.84	16.55
55		0.3014	0.0519	20.80	17.22
57		0.3016	0.0521	20.88	17.28
59		0.3031	0.0536	21.49	17.68
62		0.3038	0.0543	21.76	17.87
65		0.3049	0.0554	22.20	18.17
66		0.3049	0.0554	22.20	18.17
67		0.3049	0.0554	22.20	18.17

Nach Beendigung des Versuches lag ein dunkelblaues Reaktionsprodukt vor, das nun aber keineswegs denjenigen Rutheniumgehalt besaß, der sich aus den soeben mitgeteilten Endzahlen ergeben würde, sondern bei der Analyse das folgende Resultat lieferte:

0.1559 g Substanz gaben: 0.1251 g = 80.25% Ru.

0.1458 g „ „ 0.1170 g = 80.24% Ru.

Es entsprach also in seiner Zusammensetzung annähernd der Verbindung Ru_2O_3 , für welche sich ein Rutheniumgehalt von 80.97% berechnet.

Versuch 2. Das Metallpulver wurde in einen tarierten Quarztiegel eingewogen, den man in den Ausschnitt einer Asbestplatte einhängte, und in diesem an der Luft mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnissen erhitzt.

Tabelle 2.

Angewandt: 0.1210 g Ru.					
Gesamte Glühdauer in Stunden	Tem- pera- tur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in % (scheinbar)
			g	% (scheinbar)	
1	Mikro- brenner	0.1429	0.0219	18.10	15.32
2		0.1462	0.0252	20.83	17.24
6		0.1501	0.0291	24.05	19.39
9		0.1507	0.0297	24.55	19.71
10		0.1512	0.0302	24.96	19.97
15		0.1518	0.0308	25.45	20.29
17		0.1520	0.0310	25.62	20.39

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Gesamte Glühdauer in Stunden	Tem- pera- tur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in ‰ (scheinbar)
			g	‰ (scheinbar)	
18	Mikro- brenner	0.1522	0.0312	25.79	20.50
19		0.1522	0.0312	25.79	20.50
22	Bunsen- brenner	0.1523	0.0313	25.87	20.55
23		0.1525	0.0315	26.03	20.66
24		0.1529	0.0319	26.37	21.35
25		0.1529	0.0319	26.37	21.35
28	Teclu- brenner	0.1528	0.0318	26.28	21.30
29		0.1529	0.0319	26.37	21.35
30		0.1529	0.0319	26.37	21.35
31	Gebläse	0.1531	0.0321	26.53	20.96
32		0.1533	0.0323	26.69	21.07
33		0.1534	0.0324	26.78	21.12
34		0.1534	0.0324	26.78	21.12
35		0.1533	0.0323	26.69	21.07
36		0.1533	0.0323	26.69	21.07
37		0.1533	0.0323	26.69	21.07

Das Oxydationsprodukt war schwarzblau und entsprach in seinem Rutheniumgehalte wiederum nicht einem Präparate, wie es sich aus den Endzahlen dieses Versuches berechnen würde. Man fand nämlich bei der Reduktion im Wasserstoffstrome die folgenden Zahlen:

$$\begin{aligned} 0.0621 \text{ g Substanz gaben: } 0.0479 \text{ g} &= 77.13\% \text{ Ru,} \\ 0.0896 \text{ g } &,, \quad ,, \quad 0.0691 \text{ g} = 77.12\% \text{ Ru,} \end{aligned}$$

also Werte, die zwischen denjenigen liegen, welche sich für die Verbindungen Ru_2O_3 und RuO_2 berechnen.

Versuch 3. Hier diente zur Aufnahme des Metallpulvers ein tariierter Platintiegel, der ebenfalls in eine durchlochte Asbestplatte eingehängt und dann mit der Substanz an der Luft geglüht wurde. Man erhielt die in Tabelle 3 verzeichneten Resultate.

Tabelle 3.

Angewandt: 0.1162 g Ru.					
Gesamte Glühdauer in Stunden	Tem- pera- tur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in ‰ (scheinbar)
			g	‰ (scheinbar)	
1	Mikro- brenner	0.1465	0.0303	26.08	20.65
2		0.1480	0.0318	27.37	21.49
3		0.1482	0.0320	27.54	21.59
4		0.1484	0.0322	27.71	21.70
5		0.1484	0.0322	27.71	21.70
6	Bunsen- brenner	0.1485	0.0323	27.80	21.75
7		0.1485	0.0323	27.80	21.75
8		0.1485	0.0323	27.80	21.75
9	Teclu- brenner	0.1484	0.0322	27.71	21.70
10		0.1486	0.0324	27.88	21.80
11		0.1485	0.0323	27.80	21.75
12		0.1484	0.0322	27.71	21.70
13		0.1483	0.0321	27.63	21.65

Es war auffallend, daß unter diesen Versuchsbedingungen nicht allein schon nach 10 Stunden eine so außerordentlich hohe Gewichtszunahme festgestellt wurde, sondern auch nach Verlauf dieser Zeit langsam aber deutlich eine Abnahme des Gewichtes zu beobachten war. Man unterbrach deshalb den Versuch, nachdem die Substanz 13 Stunden lang an der Luft geglüht worden war, nahm eine Probe aus dem Platintiegel zur Analyse heraus und erhielt bei der Reduktion im Wasserstoffstrome das folgende Ergebnis:

0.0717 g Substanz gaben: 0.0554 g = 77.27% Ru,

das wiederum nicht mit den Endzahlen des Versuches, und weder mit der für Ru_2O_3 , noch mit der für RuO_2 berechneten Zahl übereinstimmte.

Der Rest der Substanz wurde hierauf in dem Platintiegel, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, weitere 8 Stunden unter Kontrolle des Gewichtes vor dem Gebläse geglüht.

Tabelle 4.

Angewandt: 0.0746 g Ru.				
Gesamte Glüh- dauer in Stunden	Tem- peratur	Gewicht der Substanz in g	Gewichtsabnahme in	
			g	%
1	Gebläse	0.0739	0.0007	0.94
2		0.0733	0.0013	1.74
3		0.0723	0.0023	3.08
4		0.0715	0.0031	4.16
5		0.0711	0.0035	4.69
6		0.0708	0.0038	5.09
7		0.0696	0.0050	6.70
8		0.0693	0.0053	7.10

Man stellte also eine dauernde Gewichtsabnahme fest. Beobachtet wurde ferner im Verlaufe dieses Versuches zum ersten Male, daß sich an den Wandungen des Platintiegels ein dunkelblaues Sublimat festsetzte.

Die Analyse des Endproduktes ergab hier:

0.0668 g Substanz gaben: 0.0515 g = 77.10% Ru,

einen Rutheniumgehalt, der sich von demjenigen des nicht vor dem Gebläse geglühten Produktes nur um ein Geringes unterschied.

Ziehen wir das Fazit aus diesen drei Versuchen, so ergibt sich, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen beim Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft die Verbindung RuO_2 selbst nicht erhalten werden konnte, daß aber wohl eine starke Neigung

zur Bildung dieses Oxyds nicht zu verkennen ist. Und zwar erhielt man ein dem Dioxyd um so näher stehendes Oxydationsprodukt, je mehr man die für die Erhöhung der Temperatur beitragenden Versuchsbedingungen erfüllte: beim Glühen des Metallpulvers in doppelten Porzellantiegeln entstand ein Präparat, das nahezu der Zusammensetzung der Verbindung Ru_2O_3 entsprach, bei der Verwendung eines einfachen Quarz- oder Platintiegels dagegen unterschied sich das Reaktionsprodukt in seiner Zusammensetzung nur um rund 1% von dem Dioxyd RuO_2 .

Da es wünschenswert erschien, das Ruthenium unter sonst gleichen Bedingungen auch im Sauerstoffstrome zu glühen, sind von Hrn. H. WIESSMANN noch die folgenden Versuche angestellt worden.

Versuch 4. Man wog das Metallpulver in einen tarierten Porzellantiegel ein, stellte diesen in einen zweiten Porzellantiegel, der sich im Ausschnitt einer durchlochten Asbestplatte befand, und glühte das Ganze im scharf getrockneten Sauerstoffstrome, der mittels eines kleinen Porzellanrohres zur Substanz geleitet wurde. Unter diesen Umständen ergaben sich die in Tabelle 5 verzeichneten Resultate.

Tabelle 5.

Angewandt: 0.1598 g Ru.					
Gesamte Glühdauer in Stunden	Tem- pera- tur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in
			g	% (scheinbar)	% (scheinbar)
1	Gebläse	0.1879	0.0281	17.58	14.95
2		0.1924	0.0326	20.40	16.94
3		0.1933	0.0335	20.96	17.33
4		0.1939	0.0341	21.34	17.58
5		0.1946	0.0348	21.78	17.88
6		0.1946	0.0348	21.78	17.88
7		0.1946	0.0348	21.78	17.88

Das Oxydationsprodukt war schwarzblau und lieferte bei der Analyse den folgenden, auf das Oxyd Ru_2O_3 überraschend gut stimmenden Wert:

0.1915 g Substanz gaben: 0.1551 g Ru.

Berechnet für Ru_2O_3 :

Ru 80.91 %.

Gefunden:

80.99 %.

Versuch 5. Hier bediente man sich eines Quarztiegels zur Aufnahme des Rutheniums, arbeitete sonst genau nach den beim vorigen Versuche eingehaltenen Bedingungen und erhielt die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle 6.

Angewandt: 0.1566 g Ru.					
Gesamte Glühdauer in Stunden	Tem- pera- tur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in % (scheinbar)
			g	% (scheinbar)	
1/2	Mikro- brenner	0.1875	0.0309	19.73	16.48
1		0.1893	0.0327	20.38	17.27
1 1/2		0.1911	0.0345	22.03	18.05
3		0.1919	0.0353	22.54	18.39
5		0.1928	0.0362	23.12	18.77
8		0.1930	0.0364	23.24	18.86
9		0.1933	0.0367	23.44	18.98
10		0.1936	0.0370	23.63	19.11
15		0.1946	0.0380	24.27	19.52
20		0.1955	0.0389	24.84	19.90
21		0.1955	0.0389	24.84	19.90
23	Bunsen- brenner	0.1957	0.0391	24.97	19.98
26		0.1957	0.0391	24.97	19.98
28	Teclu- brenner	0.1971	0.0405	25.86	20.55
30		0.1970	0.0404	25.80	20.51
31	Gebläse	0.1971	0.0405	25.86	20.55
34		0.1972	0.0406	25.93	20.59
37		0.1963	0.0397	25.35	20.22
38		0.1961	0.0395	25.22	20.14
39		0.1960	0.0394	25.16	20.10

Man beobachtete somit unter diesen Bedingungen wieder gegen Ende des Versuches eine Abnahme des Gewichtes.

Die Analysen des Oxydationsproduktes führten zu Resultaten, die sich nicht mit denjenigen des bei Versuch 4 erhaltenen Präparates deckten, denn man fand folgendes:

0.0621 g Substanz gaben: 0.0479 g = 77.14% Ru.

0.0896 g Substanz gaben: 0.0691 g = 77.12% Ru.

Der Rutheniumgehalt näherte sich somit mehr dem des Dioxyds RuO_2 .

Versuch 6. Auch hier diente zur Aufnahme des Metallpulvers ein Quarztiegel, der jedoch diesmal nicht erst in einen Porzellantiegel eingestellt, sondern für sich in den Ausschnitt der Asbestplatte eingehängt wurde. Als man die Substanz unter Sauerstoff glühte, beobachtete man die in Tabelle 7 verzeichneten Ergebnisse.

Tabelle 7.

Angewandt: 0.1298 g Ru.					
Gesamte Glühdauer in Stunden	Temperatur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in % (scheinbar)
			g	% (scheinbar)	
1	Mikrobrenner	0.1615	0.0317	24.42	19.63
3		0.1622	0.0324	24.96	19.97
5		0.1628	0.0330	25.42	20.27
8		0.1637	0.0339	26.12	20.71
11		0.1655	0.0357	27.51	21.57
12		0.1655	0.0357	27.51	21.57
13		0.1654	0.0356	27.43	21.52
15		0.1653	0.0355	27.35	21.47
16		0.1653	0.0355	27.35	21.47
17		0.1655	0.0357	27.51	21.57
18		0.1655	0.0357	27.51	21.57
19		0.1657	0.0359	27.66	21.66
20		0.1657	0.0359	27.66	21.66
22	Teclubrenner	0.1658	0.0360	27.74	21.71
23		0.1658	0.0360	27.74	21.71
24	Gebläse	0.1655	0.0357	27.51	21.57
25		0.1652	0.0354	27.27	21.33

Nach dieser Zeit wurde ein Teil des Glühproduktes aus dem Quarztiegel herausgenommen und mit dem folgenden Ergebnisse analysiert:

0.0669 g Substanz gaben: 0.0514 g = 76.83 % Ru.

Das Präparat entsprach also der Zusammensetzung nach annähernd dem Dioxyd RuO_2 .

Der Rest der Substanz wurde vor dem Gebläse weiter im Sauerstoffstrome geglüht und erlitt dabei, wie aus Tabelle 8 hervorgeht, dauernd eine Abnahme des Gewichtes. Die Farbe des Produktes änderte sich nicht. An den Wandungen des Quarztiegels setzte sich ein dunkler Beschlag ab, der nur sehr schwer zu entfernen war.

Tabelle 8.

Angewandt: 0.0981 g.				
Gesamte Glühdauer in Stunden	Temperatur	Gewicht der Substanz in g	Gewichtsabnahme in	
			g	%
1	Gebläse	0.0970	0.0011	1.12
2		0.0965	0.0016	1.63
3		0.0958	0.0023	2.34
4		0.0955	0.0026	2.65
5		0.0952	0.0029	2.96
6		0.0948	0.0033	3.36

Die Analyse des Endproduktes ergab in guter Übereinstimmung mit der vorigen Bestimmung das Folgende:

0.0923 g Substanz gaben: 0.0709 g = 76.81 % Ru.

Versuch 7. Bei diesem Versuche wurde pulverförmiges, reines Ruthenium, wie man es von W. C. Heraeus-Hanau bezieht, direkt verwendet und im Platintiegel, der in dem Ausschnitte der Asbestplatte stand, im Sauerstoffstrome vor dem Gebläse mit dem folgenden Resultate geglüht.

Tabelle 9.

Angewandt: 0.3681 g Ru.					
Gesamte Glühdauer in Stunden	Temperatur	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in
			g	% (scheinbar)	% (scheinbar)
1/2	Gebläse	0.4779	0.1098	29.83	22.97
1		0.4822	0.1141	31.00	23.66
1 3/4		0.4815	0.1134	30.81	23.55

Das dunkelblaue Glühprodukt, das so schnell und so weitgehend oxydiert worden war, entsprach, wie die folgende Analyse eines Teiles der Substanz lehrte, vollkommen in seiner Zusammensetzung dem Dioxyd RuO₂.

0.2464 g Substanz gaben: 0.1879 Ru.
 Berechnet für RuO₂: Gefunden:
 Ru 76.07 % 76.26 %.

Als ein Teil des Glühproduktes noch weiter 10 Stunden lang in gleicher Weise vor dem Gebläse im Sauerstoffstrome geglüht wurde, nahm es an Gewicht ab, ohne seine dunkelblaue Farbe und seinen Rutheniumgehalt zu ändern. An den Wandungen des Tiegels bildete sich wiederum ein dunkelblauer Beschlag, und es war eine besonders charakteristische Erscheinung, daß das zuerst amorph erscheinende Produkt während dieses Glühens deutlich kristallinische Struktur annahm.

Die Gewichtsabnahme ging in folgender Weise vor sich:

Tabelle 10.

Angewandt: 0.2326 g.				
Gesamte Glühdauer in Stunden	Temperatur	Gewicht der Substanz in g	Gewichtsabnahme in	
			g	%
1	Gebläse	0.2317	0.0009	0.39
4		0.2287	0.0039	1.68
7		0.2278	0.0048	2.06
10		0.2271	0.0055	2.36

Die Analyse des Endproduktes ergab folgenden Wert:

0.1991 g Substanz gaben: 0.1520 g Ru.

Berechnet für RuO_2 :

Gefunden:

Ru 76.07 %.

76.34 %.

Überblicken wir die Ergebnisse der letzten 4 Versuche, so können wir schließen, daß beim Glühen von pulverförmigem Ruthenium im Sauerstoffstrome Rutheniumdioxyd entsteht. Die Sauerstoffaufnahme ist von der Temperatur in hohem Maße abhängig, und aus diesem Grunde ist es natürlich möglich, daß man bei diesem Oxydationsprozesse, wenn nicht die notwendige hohe Temperatur herrscht, Zwischenprodukte von verschiedenster Zusammensetzung entstehen können, wie das die Versuchsergebnisse von CLAUS, von H. DEBRAY und A. JOLY, von A. GUTBIER und F. RANSOHOFF und unsere hier mitgeteilten dartun.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Schlüsse ist durch die

Dritte Versuchsreihe.

— bearbeitet von O. MAISCH¹ —

erbracht worden.

Bei diesen Untersuchungen wurde ein Präparat von Ruthenium verwendet, das als Endprodukt einer von Hrn. A. SPANGENBERG im Stuttgarter Laboratorium ausgeführten Atomgewichtsbestimmung erhalten worden war und daher Anspruch auf größte Reinheit machen konnte.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Untersuchungen über die Einwirkung von Sauerstoff auf Rhodium, so daß auf das in dieser Arbeit Mitgeteilte verwiesen werden kann.

Versuch 1. Die Einwirkung von Sauerstoff auf das fein gepulverte metallische Ruthenium wurde zunächst bei einer Temperatur von 600° und mit den in Tabelle 11 verzeichneten Ergebnissen studiert.

¹ Vgl. dessen Dissertation, Stuttgart 1914.

Tabelle 11.

Angewandt: 0.3655 g Ru.				
Gesamte Glühdauer in Stunden	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in		Gehalt an Sauerstoff in %
		g	%	
1	0.3932	0.0277	7.58	7.04
2	0.3968	0.0313	8.56	7.89
3	0.3994	0.0339	9.48	8.51
6	0.4039	0.0384	10.51	9.51
9	0.4067	0.0412	11.27	10.13
12	0.4083	0.0428	11.71	10.48
15	0.4089	0.0434	11.87	10.61
18	0.4109	0.0454	12.42	11.08
22	0.4124	0.0469	12.83	11.37
30	0.4144	0.0489	13.38	11.80
39	0.4164	0.0509	13.93	12.22
42	0.4169	0.0514	14.06	12.33
50 ³ / ₄	0.4179	0.0524	14.34	12.54
59	0.4193	0.0538	14.72	12.83
68	0.4205	0.0550	15.05	13.08
76 ¹ / ₂	0.4211	0.0556	15.21	13.20

Dieser Versuch weist eine sehr geringe Oxydationsgeschwindigkeit auf, denn nach 76¹/₂stündigem Glühen des Metalles im Sauerstoffstrom ergab sich eine Sauerstoffaufnahme von nur 15.21%. Da nach den anderen noch mitzuteilenden Versuchen eine Sauerstoffaufnahme von 31.2% möglich ist, würden also zur vollständigen Oxydation mindestens 200 Stunden Glühzeit notwendig gewesen sein.

Infolge dieser geringen Oxydationsgeschwindigkeit war Gelegenheit geboten, die Farbenveränderungen des Metalles während des Oxydationsvorganges beobachten zu können, was bei höherer Temperatur nicht möglich ist. Nach dem ersten Glühen trat eine rotbraune bis leicht violette Färbung auf; dabei waren die an der Oberfläche liegenden Teile stärker farbig als die unteren, die nur einen leicht rötlichen Anflug zeigten. Nach dem zweiten Glühen war das Produkt violett bis blau und nach dem dritten vollständig blau geworden. Von jetzt an blieb diese Farbe bestehen, trotzdem erst eine Aufnahme von 9.48% Sauerstoff stattgefunden hatte. Wahrscheinlich war die Oberfläche des Metalles schon vollständig oxydiert worden, während das Innere der einzelnen Teilchen noch unangegriffen war und erst nach und nach in Oxyd verwandelt wurde.

Die Oxydationskurve — siehe Fig. 1 — gleicht im Anfang einer Parabel, steigt jedoch schon bald nicht mehr so schnell an und verläuft schließlich parallel zur Abszissenachse.

Infolge Verlust an Substanz während der Reduktion des Glühproduktes kann das Gewicht der reduzierten Probe nicht angegeben werden.

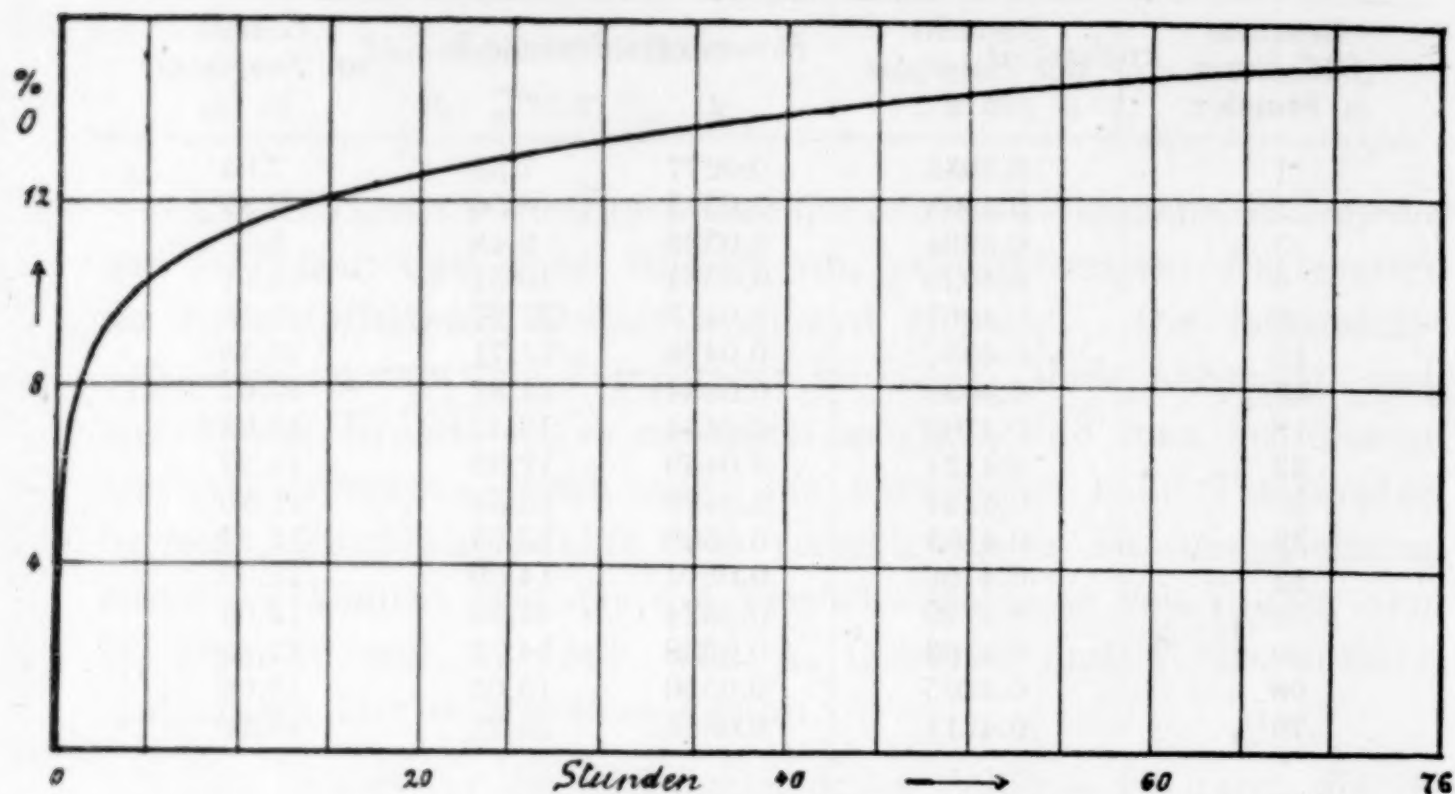


Fig. 1.

Versuch 2. Dieser Versuch wurde bei 700° und mit den in Tabelle 12 zusammengestellten Resultaten ausgeführt.

Tabelle 12.

Angewandt: 0.4206 g Ru.						
Gesamte Glühdauer in Stunden	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in %			Gehalt an Sauerstoff in %	
		g	scheinbar	wirklich	scheinbar	wirklich
1	0.5182	0.0976	23.20	23.21	18.84	18.85
2	0.5260	0.1054	25.06	25.08	20.04	20.05
3	0.5313	0.1107	26.32	26.33	20.84	20.86
4	0.5332	0.1126	26.77	26.81	21.12	21.14
5	0.5350	0.1144	27.20	27.24	21.38	21.41
6	0.5359	0.1153	27.41	27.46	21.52	21.55
7	0.5372	0.1166	27.72	27.78	21.70	21.74
8 ^{1/2}	0.5383	0.1177	27.98	28.06	21.86	21.90
10	0.5390	0.1184	28.15	28.24	21.97	22.02
12 ^{1/2}	0.5413	0.1207	28.70	28.81	22.30	22.36
15	0.5417	0.1211	28.79	28.92	22.36	22.44
18	0.5426	0.1220	29.01	29.17	22.48	22.57
20	0.5429	0.1223	29.08	29.26	22.53	22.63
25	0.5437	0.1231	29.27	29.49	22.64	22.74
41	0.5446	0.1240	29.48	29.84	22.77	23.01
45	0.5448	0.1242	29.53	29.93	22.80	23.09
61	0.5454	0.1248	29.67	30.21	22.88	23.20
65	0.5458	0.1252	29.77	30.34	22.94	23.26
73	0.5462	0.1256	29.86	30.50	23.00	23.34
97	0.5462	0.1256	29.86	30.72	23.00	23.50
110	0.5461	0.1255	29.84	30.81	22.98	23.55
120	0.5462	0.1256	29.86	30.92	23.00	23.62

Bei der Reduktion des Glühproduktes im Wasserstoffstrome wurde der folgende Analysenwert festgestellt.

0.5462 g Substanz gaben: 0.4172 g Ru.	
Berechnet für RuO_2 :	Gefunden:
Ru 76.07 %.	76.38 %.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die Einwirkung von Sauerstoff auf Ruthenium bereits bei 700° zu der Verbindung RuO_2 führt.

Anstatt der angewandten 0.4206 g Ruthenium wurden jedoch aus dem Glühprodukte nur 0.4172 g zurückerhalten, d. h. es hatte im Laufe des 120 Stunden lang andauernden Glühens ein Verlust von 0.0034 g oder 0.81 % Ruthenium stattgefunden, was der Verflüchtigung von 0.0045 g Rutheniumdioxyd bzw. der Bildung von 0.0051 g Rutheniumtetroxyd¹ entspricht.

Nimmt man, wozu man wohl berechtigt ist, an, daß die Verflüchtigung des Rutheniums in Form des Tetroxyds bei konstant gehaltener Temperatur prozentual während der ganzen Dauer des Oxydationsprozesses gleichmäßig erfolgt, so kann die tatsächlich aufgenommene Menge von Sauerstoff bzw. der tatsächliche Sauerstoffgehalt des Glühproduktes berechnet werden. Nach dem 120 Stunden andauernden Glühen wurde ein Verlust von 0.81 % Ruthenium festgestellt, so daß in 1 Stunde 0.00673 % sich verflüchtigt haben würden. Dies bedingt, da ja die Sauerstoffaufnahme durch das Metall in Form des Dioxyds stattfindet, für jede Stunde Glühzeit eine Korrektur² von 0.00883 % in der prozentualen Sauerstoffaufnahme und eine solche von 0.005178 % im Sauerstoffgehalte. In dieser Weise sind die in dieser und den folgenden Tabellen mitgeteilten „wirklichen“ Werte berechnet worden.

Die tatsächliche, bei 700° festgestellte Sauerstoffaufnahme betrug 30.92 %; für die Verbindung RuO_2 berechnen sich 31.5 %.

¹ Daß es sich nur um die Bildung und darauffolgende Verflüchtigung von Rutheniumtetroxyd handeln kann, war schon in der zweiten Versuchsreihe von Hrn. H. WIESSMANN beobachtet worden, denn dieser stellte den charakteristischen Geruch dieses flüchtigen Oxyds besonders bei seinem Versuch Nr. 6 einwandfrei fest.

² Diese Korrektur kann auch graphisch ermittelt werden dadurch, daß man die Glühzeiten als Abszissen und die Verflüchtigungen als Ordinaten eines Koordinatensystems wählt und aus der geraden Verflüchtigungskurve die nach einer beliebigen Glühzeit betragende Größe der Korrektur entnimmt. Letztere muß z. B. bei der Oxydationskurve zu dem scheinbar richtigen Werte in Richtung der Ordinatenachse hinzugenommen werden, damit man zu dem wahren Punkte der Kurve gelangt.

Die Oxydationskurve — siehe Fig. 1 — steigt schnell an, nimmt jedoch eine immer mehr horizontale Richtung an und geht schließlich parallel zur Abszissenachse.

Versuch 3. Die Temperatur während der Oxydation betrug 800° , und erhalten wurden die in Tabelle 13 verzeichneten Ergebnisse.

Tabelle 13.

Angewandt: 0.2833 g Ru.						
Gesamte Glühdauer in Stunden	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in %			Gehalt an Sauerstoff in %	
		g	scheinbar	wirklich	scheinbar	wirklich
$\frac{1}{2}$	0.3602	0.0769	26.86	26.88	21.17	21.18
1	0.3626	0.0793	27.99	28.04	21.87	21.90
2	0.3658	0.0825	29.12	29.22	22.55	22.61
3	0.3667	0.0834	29.39	29.53	22.74	22.82
5	0.3676	0.0843	29.76	30.00	22.93	23.07
6	0.3679	0.0846	29.86	30.15	23.00	23.17
8	0.3681	0.0848	29.93	30.31	23.04	23.26
10	0.3682	0.0849	29.97	30.45	23.06	23.34
12	0.3681	0.0848	29.93	30.51	23.04	23.38
14	0.3679	0.0846	29.86	30.53	23.00	23.39
30	0.3675	0.0842	29.72	31.16	22.91	23.75

Die Reduktion des nach 30stündigem Glühen vorliegenden Oxydationsproduktes führte zu folgenden Zahlen.

0.3675 g Substanz gaben: 0.2802 g Ru.

Berechnet für RuO_2 :

Ru 76.07%.

Gefunden:

76.25%.

Der Verlust an Ruthenium betrug also hier 0.0031 g oder 1.09%, und das bedingt eine Verminderung bei der Sauerstoffaufnahme von 1.44% und bei dem Sauerstoffgehalt des Oxydationsproduktes von 0.84%.

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist bei diesem Versuche im Vergleiche zu den beiden vorhergehenden groß. Innerhalb 30 Minuten hat bereits eine Aufnahme von 26.88% Sauerstoff stattgefunden, die bei Versuch 2 erst nach dem Verlaufe von 4 Stunden und bei Versuch 1 während des 120stündigen Glühens überhaupt nicht erreicht worden war. Die Oxydation, die sich nach der ersten halben Stunde weiter bedeutend langsamer vollzieht, ist nach 30 Stunden beendet und führt zu einer Sauerstoffaufnahme von 31.16%, während sich für Rutheniumdioxid 31.5% berechnen. Aus der Tabelle

ist ersichtlich, daß das Gewicht der Substanz nach einer gewissen Zeit trotz unvollendeter Oxydation abnimmt; das läßt auf eine größere Verflüchtigung des Metalles als Aufnahme von Sauerstoff schließen.

Schon bei der hier eingehaltenen Temperatur von 800° konnten dieselben Beobachtungen gemacht werden, wie sie von H. DEBRAY und A. JOLY bei 1000° aufgefunden worden sind. Es entstanden nämlich in der Glühröhre zwei farbige Ringe, von denen der erste aus kleinen, einzelnen, blauen Kriställchen, der andere aus einer amorphen, schwarzen Masse bestand. Wurde an die Glühröhre ein in Wasser tauchendes Glasrohr angeschlossen, so entstand an dessen Innenwand ein schwarzbrauner Anflug. Bei 800° traten diese Erscheinungen nur in sehr schwachem Grade auf; es wird später ersichtlich werden, daß sie sich mit steigender Temperatur bedeutend verstärken.

Versuch 4. Die Oxydation des Rutheniums wurde bei 900° vorgenommen und führte zu den in Tabelle 14 mitgeteilten Resultaten.

Tabelle 14.

Angewandt: 0.4169 g Ru.						
Gesamte Glühdauer in Stunden	Gewicht der Substanz in g	Sauerstoffaufnahme in %			Gehalt an Sauerstoff in %	
		g	scheinbar	wirklich	scheinbar	wirklich
6	0.5389	0.1220	29.26	29.85	22.64	23.28
11	0.5408	0.1239	29.72	30.79	22.91	23.54

Die Reduktion des Endproduktes ergab folgendes:

0.5408 g Substanz gaben: 0.4135 g Ru.

Berechnet für RuO_2 :

Ru 76.07%.

Gefunden:

76.46%.

Die Sauerstoffaufnahme beträgt also 30.79% und die Verflüchtigung an Ruthenium 0.0034 g oder 0.82%. Das verursacht bei einer Stunde Glühen einen Verlust von 0.0745% Ruthenium, und somit wird der Korrektionsfaktor für die Sauerstoffaufnahme 0.098% und für den Sauerstoffgehalt 0.057%.

Versuch 5. Dieser Versuch wurde bei 1000° ausgeführt und lieferte die in Tabelle 15 zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle 15.

Angewandt: 0.3774 g Ru.							
Gesamte Glühdauer in Stdn. Min.	Gewicht der Sub- stanz in g	Sauerstoffaufnahme in			Gehalt an		
		g	% in		Sauerstoff in %		
			scheinbar	wirklich	scheinbar	wirklich	
—	15	0.4824	0.1050	27.82	27.91	21.77	21.82
—	30	0.4845	0.1071	28.38	28.55	22.11	22.21
1	02	0.4869	0.1095	29.01	29.36	22.49	22.70
1	30	0.4873	0.1099	29.12	29.64	22.55	22.86
3	—	0.4875	0.1101	29.17	30.21	22.58	23.20
4	20	0.4863	0.1089	28.86	30.34	22.39	23.28
6	30	0.4854	0.1080	28.62	30.86	22.25	23.60
8	30	0.4838	0.1064	29.19	31.12	21.99	23.76
10	—	0.4825	0.1051	27.85	31.30	21.78	23.86
12	—	0.4799	0.1025	27.16	31.30	21.36	23.84

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist also bei 1000° sehr groß. Man erhielt schon nach 12stündigem Glühen ein Reaktionsprodukt mit einem Sauerstoffgehalte von 23.84%, der also sehr weitgehend mit dem für Rutheniumdioxyd berechneten, 23.93%, übereinstimmt.

Andererseits steigert sich aber auch die Menge des entstehenden Tetroxyds und damit die Verflüchtigung von Ruthenium, denn als man das Endprodukt analysierte, fand man folgendes:

0.4799 g Substanz gaben: 0.3655 g Ru.

Berechnet für RuO₂:
Ru 76.07%.

Gefunden:
76.16%.

Es hatten sich also 0.0119 g oder 3.15% Ruthenium innerhalb 12 Stunden verflüchtigt, und das bedeutet für jede Stunde Glühen einen Verlust von 0.263% Ruthenium. Die Sauerstoffaufnahme muß daher eine Erhöhung von 0.345% und der Sauerstoffgehalt eine solche von 0.208% für die Stunde erfahren.

Versuch 6. Die Oxydation wurde noch einmal bei 1000°, und zwar mit den in Tabelle 16 zusammengestellten Ergebnissen vorgenommen.

Tabelle 16.

Angewandt: 0.1171 g Ru.							
Gesamte Glühdauer in Stdn. Min.	Gewicht der Sub- stanz in g	Sauerstoffaufnahme in			Gehalt an		
		g	% in		Sauerstoff in %		
			scheinbar	wirklich	scheinbar	wirklich	
—	10	0.1498	0.0327	27.92	28.14	21.83	21.97
—	20	0.1507	0.0336	28.69	29.04	22.30	22.58
—	30	0.1507	0.0336	28.69	29.36	22.30	22.71
1	30	0.1482	0.0311	26.56	28.58	20.98	23.22
2	30	0.1475	0.0304	25.96	29.32	20.61	23.68
3	—	0.1468	0.0297	25.36	29.39	20.23	23.71
5	30	0.1450	0.0279	23.83	31.22	19.24	23.79

Bei der geringen Menge angewandter Substanz trat hier bereits nach $5\frac{1}{2}$ stündigem Glühen eine Sauerstoffaufnahme von 31.22% ein. Die Verflüchtigung ist so stark, daß das Gewicht der Substanz nach $1\frac{1}{2}$ Stunden Glühen bei 1000° schon wieder abnimmt, trotzdem die Oxydation noch nicht beendet ist. Die Oxydationskurve — siehe Fig. 2 — steigt sehr schnell an und geht unter beinahe einem rechten Winkel in eine Gerade parallel zur Abszissenachse über.

Bei der Reduktion des Endproduktes erhielt man den folgenden Wert.

0.1450 g Substanz gaben: 0.1105 g Ru.

Berechnet für RuO_2 :

Gefunden:

Ru 76.07%.

76.21%.

Die Verflüchtigung von Ruthenium betrug 0.0066 g oder 5.63%, war also noch größer als bei dem vorhergehenden Versuche. Die Korrektur für die Stunde beträgt bei der Sauerstoffaufnahme 1.344% und bei dem Sauerstoffgehalte 0.827%.

Bei den beiden Versuchen 5 und 6 wurde außerdem eine Wanderung von Kriställchen in der Richtung des Gasstromes beobachtet. Während das in der Mitte des Schiffchens befindliche Metall gleichmäßig auf die durch das Millivoltmeter angezeigte Temperatur erhitzt wurde, war dagegen die Erwärmung des Schiffchens selbst in seiner ganzen Ausdehnung wegen seiner Länge und infolge der von der Mitte aus abnehmenden Temperatur des Widerstandsofens nicht gleichmäßig stark. Hierdurch wurde es ermöglicht, daß das in der Mitte des Schiffchens gebildete Rutheniumtetroxyd sich schon an den nur wenig kühleren Stellen des langen Porzellanschiffchens teilweise wieder in Dioxyd zurückverwandeln und in kleinere Kriställchen sich absetzen konnte. Diese blauen Kriställchen wurden dem Ende der Röhre zu immer zahlreicher, bis sie sich da, wo ungefähr eine Temperatur von 500° herrschte, zu einem Ringe sammelten. Daneben wurde auch ein zweiter, aus schwarzer, amorpher Substanz bestehender Ring beobachtet, wie er schon von H. DEBRAY und A. JOLY beschrieben worden ist. Bei sehr großer Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes kam es auch vor, daß Spuren von Dioxyd in Form indigoblauer, äußerst feiner Blättchen bis in die Vorlage gelangten.

Versuch 7. Als 0.1105 g Ruthenium im Sauerstoffstrome bei 1200° geglüht wurden, stellte man nach 10 Minuten langem Erhitzen ein Gewicht der Substanz von 0.1315 g, also eine Gewichtszunahme von 0.0210 g fest. Scheinbar waren 19.00%, tatsächlich 24.88%

Sauerstoff aufgenommen worden, so daß der Sauerstoffgehalt der Substanz scheinbar 15.97%, wirklich aber 19.92% betrug.¹

Bei der Analyse dieses Produktes wurde das folgende Resultat gewonnen: 0.1315 g Substanz gaben: 0.1053 g = 80.08% Ru.

Infolge der starken Verflüchtigung — sie betrug 0.0052 g oder 4.71% — konnte dieser Versuch nicht zu Ende geführt werden, da sonst nach einer Glühdauer von nur 3½ Stunden der Berechnung nach sich das gesamte Material verflüchtigt haben würde. Der Verlust an Ruthenium, welcher bei 1200° schon nach 10 Minuten eintrat, wurde bei 1000° erst nach mehr als 3 Stunden beobachtet. Hieraus ist zu schließen, daß die Bildung von Rutheniumtetroxyd aus dem Metalle bei 1200° sich ungefähr 25mal schneller vollzieht als bei 1000°.

Versuch 8—13. Um noch weiter den Einfluß der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit und auf die Verflüchtigung des Rutheniums kennen zu lernen, wurde das Metall auch bei Temperaturen von 15 bis 600° der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt. Da hierbei die Sauerstoffaufnahme außerordentlich langsam erfolgte und die Vollendung des Oxydationsprozesses infolgedessen unverhältnismäßig lange Zeit in Anspruch genommen haben würde, wurde jede Probe nur 2 Stunden lang mit Sauerstoff behandelt und dann zur Feststellung der Oxydation wieder im Wasserstoffstrome reduziert.

a) 15°. 0.3277 g Ruthenium änderten das Gewicht nicht, als sie bei 15° der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt wurden.

b) 100°. 0.4169 g Ruthenium wogen, nachdem sie 2 Stunden lang bei 100° mit Sauerstoff behandelt worden waren, 0.4174 g und

¹ Es darf nicht übersehen werden, daß bei dem Versuche 6, bei welchem die Temperatur nur 1000° betrug, nach 10 Minuten lang andauerndem Glühen eine höhere Oxydation eintrat, als hier bei 1200°. Wir halten jedoch eine Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Temperatur für ganz unwahrscheinlich, sind vielmehr der Ansicht, daß das zu dem vorliegenden Versuche angewendete Metall, das schon einmal bei 1000° geglüht worden war, durch die Vorbehandlung kompakter, körniger geworden war und aus diesem Grunde von Sauerstoff weniger leicht angegriffen wurde.

Wir haben überhaupt allgemein beobachtet, daß das bei höherer Temperatur geglühte und dann im Wasserstoffstrome wieder reduzierte Metall bei der Wiederholung des gleichen Versuches weniger Sauerstoff in der Zeiteinheit aufzunehmen vermag als zuvor. Um miteinander vergleichbare Werte der Oxydationsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen erhalten zu können, war es daher notwendig, für die bei Temperaturen über 700° auszuführenden Versuche immer frisches Material zu verwenden.

lieferten bei der Reduktion die angewandte Menge Metall zurück. Die Sauerstoffaufnahme betrug daher 0.01%, und ebenso groß war der Sauerstoffgehalt des Oxydationsproduktes.

c) 200°. Als 0.4169 g Ruthenium bei 200° der Einwirkung von Sauerstoff 2 Stunden lang unterworfen worden waren, wog die Substanz 0.4184 g. Das Metall hatte also um 0.36% Sauerstoff aufgenommen. Bei der Reduktion wurden 0.4169 g Ruthenium zurückgewonnen; eine Verflüchtigung war somit nicht eingetreten, und das Oxydationsprodukt enthielt 0.36% Sauerstoff.

d) 300°. Man erhitzte 0.3264 g Ruthenium 2 Stunden lang im Sauerstoffstrome und stellte fest, daß das Gewicht auf 0.3287 g sich erhöht hatte, die Sauerstoffaufnahme also 0.71% betrug. Da bei der Reduktion 0.3264 g Metall zurückgewonnen wurden, die Substanz somit 0.70% Sauerstoff enthielt, war auch bei 300° keine Verflüchtigung festzustellen.

e) 400°. Ebenso wenig war bei 400° Neigung zur Bildung von Tetroxyd zu bemerken. 0.3180 g Ruthenium erfuhren bei 2stündiger Behandlung eine Gewichtsvermehrung auf 0.3213 g, somit eine Sauerstoffaufnahme von 1.04%, und das Glühprodukt wies, da es bei der Reduktion 0.3180 g Ruthenium zurücklieferte, einen Sauerstoffgehalt von 1.03% auf.

f) 500°. Auch bei 500° schließlich konnte keine Verflüchtigung festgestellt werden. 0.3180 g Ruthenium wogen nach 2stündiger Einwirkung von Sauerstoff 0.3285 g, so daß die Sauerstoffaufnahme 3.30% betrug. Der Sauerstoffgehalt der Substanz entsprach, da bei der Reduktion die angewandte Metallmenge wiedergewonnen wurde, 3.20%.

Tabelle 17.

Temperatur in °	Sauerstoffaufnahme in %	Verflüchtigung in %
15	0	0
100	0.012	0
200	0.36	0
300	0.71	0
400	1.04	0
500	3.30	0
600	8.56	?
700	25.08	0.013
800	29.22	0.072
900	29.80	0.15
1000	30.00	1.23
1200	30.00	28.26

Um den Einfluß der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit und auf die Größe der Verflüchtigung besser überblicken zu können, sind in Tabelle 17 alle bei 2stündiger Einwirkung von Sauerstoff auf Ruthenium bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung und Fig. 2a ist ersichtlich, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Temperatur in so erheblichem Maße zunimmt, daß sie bei 1000° ungefähr 2500mal größer als bei 100° und ungefähr 3.5mal größer als bei 600° ist.

Eine Verflüchtigung von Ruthenium in Form des Tetroxyds beginnt erst bei Temperaturen über 600° und ist bei über 1000° ganz beträchtlich groß. Der Verlauf der diesbezüglichen Kurven —

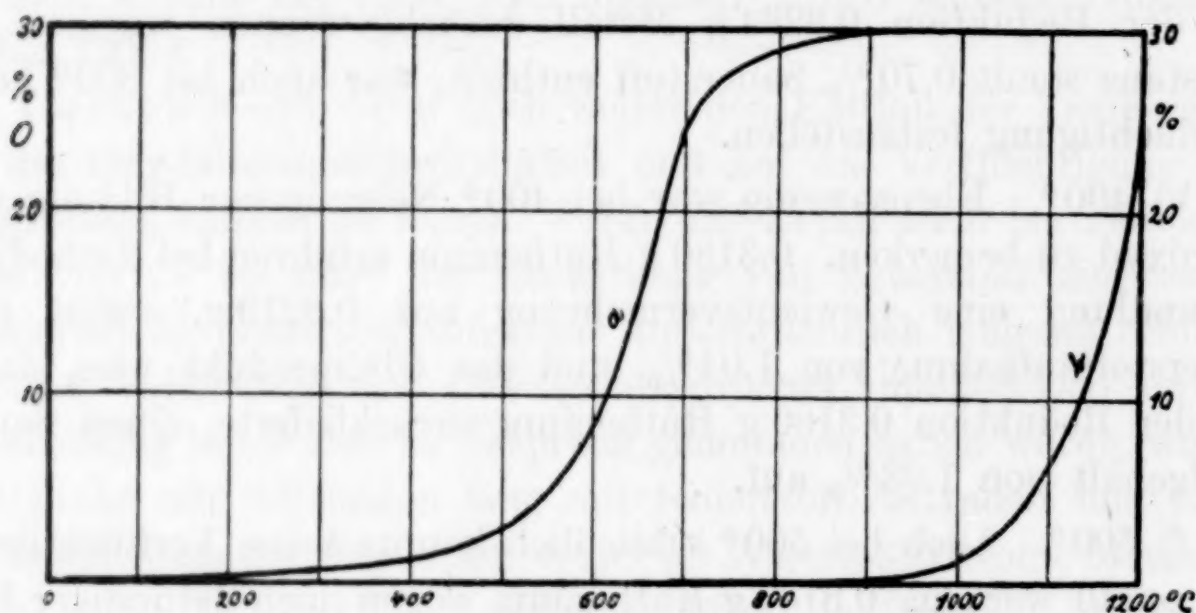


Fig. 2.

siehe Fig. 2b — ist von der zugrunde gelegten Dauer der Einwirkung des Sauerstoffs auf das Metall abhängig.

Wie schon kurz erwähnt wurde, fanden sich in der an die Glührohrleuchte anschließenden Vorlage nach längerer Glühdauer bei 1000° dünne, indigoblaue, aus Rutheniumdioxid bestehende Blättchen vor. Bei der Betrachtung unter dem Mikroskope erkannte man, daß sie aus einer Grundfläche mit größeren und kleineren Erhebungen zusammengesetzt waren; im starken Lichte erschien die Grundfläche grau und stellenweise sogar schwarz. Da eine reduzierte Probe in demselben Lichte auch schwarz erschien, hätte man glauben können, daß teilweise eine Reduktion dieser Sublimationsprodukte eingetreten wäre. Dieser Annahme widersprachen aber die Ergebnisse der Untersuchung einer anderen Probe, welche ebenfalls eine graue Grundfläche mit dunklen Punkten besaß, außerdem aber noch eine große schwarze Fläche aufwies, die, wie festgestellt

werden konnte, nur von übereinander liegenden Gebilden herrührte. Die schwarzen Punkte sind daher keineswegs etwa als metallisches Ruthenium zu betrachten, sondern sie stellen Verdickungen und Erhebungen der Präparate dar.

Die mikroskopische Untersuchung des bei 700° geglühten, durch Reduktion von Rutheniumdioxyd im Wasserstoffstrome erhaltenen Metalles lehrte einen zackigen, unregelmäßigen und flächenförmigen Aufbau kennen. Einen ganz anderen Aufbau zeigte dagegen das bei 1000° geglühte und im Wasserstoffstrome wieder reduzierte Metall, bei welchem nämlich nicht die blätterige Grundform, sondern eine körnige, kompakte festgestellt wurde. Damit hängt auch der oben schon erwähnte Umstand zusammen, daß ein schon einmal geglühtes Präparat von Ruthenium nach erfolgter Reduktion im Wasserstoffstrome bei einer zweiten, vollständig gleichen Behandlung mit Sauerstoff eine geringere Oxydationsgeschwindigkeit aufweist. Diese Veränderung des Ausgangsmaterials durch das Glühen ließ sich auch bereits mit dem unbewaffneten Auge an der Farbe der Präparate erkennen. Das ursprünglich vorliegende Ruthenium war infolge seiner blätterigen Beschaffenheit gräulichweiß und glänzend, während das bei sehr hoher Temperatur im Sauerstoffstrome geglühte und dann durch Wasserstoff wieder reduzierte Metall matt erschien.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die vorliegenden Untersuchungen haben zu den folgenden Ergebnissen geführt:

1. Fein verteiltes, pulverförmiges Ruthenium wird durch Sauerstoff beim Erhitzen lebhaft oxydiert.
2. Die durchschnittliche maximale Sauerstoffaufnahme beträgt 31.13% und entspricht sehr nahe derjenigen, die sich mit 31.5% für die Bildung von Rutheniumdioxyd berechnet. Der Unterschied beträgt bei der besten Probe nur 0.2% .
3. Versuche, diese Fehlergrenze möglichst klein zu halten, bzw. ganz aufzuheben, scheiterten daran, daß infolge Verflüchtigung von Rutheniumtetroxyd der Endpunkt der Oxydation bei weiter fortgesetztem Glühen nicht festgestellt werden konnte.
4. Ein Einfluß der Glühtemperatur auf die gesamte Sauerstoffaufnahme scheint nicht zu bestehen, denn man erhält bei allen Temperaturen von 700 bis 1000° als Reaktionsprodukt dieselbe Verbindung, Rutheniumdioxyd.

5. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist von der Temperatur in starkem Maße abhängig.

6. Die Verflüchtigung von Ruthenium in Form des Tetroxyds beginnt bei Temperaturen über 600° und steigert sich beträchtlich mit Erhöhung der Temperatur, so daß sie bei 1200° ungefähr 4000 mal so groß ist als bei 700° .

7. Teile des flüchtigen Tetroxyds zerfallen an den kälteren Stellen des Apparates. Man beobachtet in den Glühröhren da, wo eine Temperatur von ungefähr 500° herrscht, die ringförmige Abscheidung von blauen Dioxydkriställchen und an noch kühleren Stellen die Abscheidung von amorpher, schwarzer Substanz. Unter besonderen Versuchsbedingungen werden selbst in der Vorlage kleine, blaue, dünne Gebilde von Rutheniumdioxyd abgeschieden, die vollkommen einheitlich sind und raue Oberfläche zeigen.

8. Metallisches Ruthenium wird durch Glühen bei ungefähr 800° weitgehend verändert, verliert seine feinblättrige Form und wird kompakt und matt.

9. Das bei bestimmten, hohen Temperaturen geglühte Ruthenium hat nach der Reduktion im Wasserstoffstrom bei Wiederholung der Oxydation unter den gleichen Verhältnissen eine geringere Oxydationsgeschwindigkeit als zuvor.

Bei den ersten beiden Versuchsreihen standen, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie mit zur Verfügung.

Stuttgart, Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1916.

Über die Chromate des Silbers und die Mischkristalle mit Nitraten.

Von FRITZ KÖHLER.

Mit 5 Figuren im Text.

1. Wenn man die Lehr- und Handbücher der anorganischen Chemie durchsieht auf die Kenntnis des Silberchromates und -bichromates, so staunt man über die Verschiedenheit und Unklarheit der Ansichten. Oft treten einander ganz widersprechende Beobachtungen auf. Je nach seiner Herstellungsart soll das Silberchromat ein verschiedenes Aussehen haben.¹ Fällt man es aus einer verdünnten Kaliumchromatlösung mit konzentrierter Silbernitratlösung, so erhält man ein tief purpurrotes oder dunkelbraunes Pulver, welches sehr fein kristallinisch ist. Kocht man Silberoxyd mehrere Tage mit einer Lösung von Kaliumchromat, so erhält man ein grauschwarzes, kristallinisches Pulver. Durch Auskochen von Silberbichromat mit Wasser erhält man ein rotes Pulver, Blättchen, Schuppen oder feine Nadeln in brauner, gelbbrauner und graugrüner Farbe, welche im durchfallenden Licht dunkelrot sind. Nach RETGERS² sollen die Kristalle rhombische, braunrote Nadeln sein mit starkem Dichroismus, die an den dunklen Säulchen geradlinige Auslöschung zeigen.

W. AUTENRIETH³ hat nun genauer die Verhältnisse der Chromatbildung untersucht. Läßt man eine Lösung von Kaliumbichromat auf eine Lösung von Silbernitrat wirken, so entsteht meist am Ende der Reaktion das Silberchromat.

Bei großem Überschuß des Silbernitrats in der Lösung entsteht ein rotbrauner, undeutlich kristallinischer Niederschlag von Silberchromat. Ist das Kaliumbichromat im Überschuß, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag von Silberbichromat, der dem von Silberchromat täuschend ähnlich sieht. Behandelt man diesen Niederschlag mit heißem oder mit großen Mengen kalten Wassers, so geht

¹ GMELIN-KRAUT, 5 [2] (1914), 186 ff.

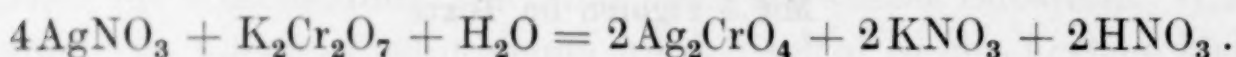
² RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 52.

³ W. AUTENRIETH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 2057.

er in Silberchromat über, welches jetzt ein deutlich kristallinisches, grünschwarzes Pulver bildet. AUTENRIETH nimmt deshalb zwei Modifikationen des Silberchromats an. Die eine bildet ein rotes, undeutlich kristallinisches Pulver, die andere ein grünschwarzes, deutlich kristallinisches Pulver.

Geschieht die Reaktion in salpetersaurer Lösung, so bildet sich Silberbichromat in roten Kristallen (Blättchen). Durch Wasser wird dieses wieder in grünschwarzes Silberchromat umgewandelt. B. M. MARGOSCHES¹ gibt für die Reaktionen folgende Gleichungen an:

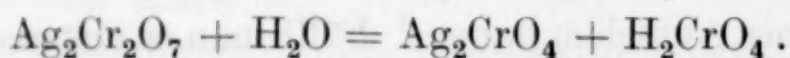
Bei Überschuß von Silbernitrat verläuft die Reaktion:



Beim Überschuß von Kaliumbichromat bildet sich erst Silberbichromat nach:



Durch Wasser wird das Silberbichromat zersetzt:



Diese Zersetzung tritt bei gewöhnlicher Temperatur vollständig ein.

Die Analysen von G. P. BAXTER, ED. MUELLER und M. A. HINES² ergaben für das nach dem Trocknen grünschwarze Salz die Formel Ag_2CrO_4 , für das aus Kaliumbichromat in salpetersaurer Lösung hergestellte Salz die Formel $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.³

Eine konzentrierte Ammoniaklösung reagiert mit feuchtem, roten Silberchromat unter Abscheidung gelber Kristalle von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_4$ (MARGOSCHES l. c.), die erst durch Wasserzusatz in Lösung gebracht werden. Verdünnte Ammoniaklösungen wandeln die rote Modifikation schneller in Silberchromat-Ammoniak um. Trocknes rotes Silberchromat reagiert viel träger als feuchtes. Noch widerstandsfähiger ist die grüne Modifikation. Nach W. PETERS⁴ handelt es sich hier um ein Ammoniakat.

R. G. VAN NAME und R. S. BOSWORTH⁵ haben Mischkristalle von Silbersulfat und Silberbichromat aufgefunden. Sie bilden sich

¹ B. M. MARGOSCHES, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 68.

² G. P. BAXTER, ED. MUELLER und M. A. HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 529; *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 313.

³ G. P. BAXTER u. R. J. HESSE, *ibid.* **31** (1909), 541; *ibid.* **62** (1909), 331.

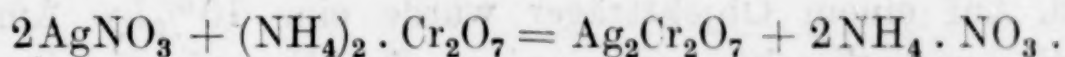
⁴ W. PETERS, *Z. anorg. Chem.* **77** (1912), 137.

⁵ R. G. VAN NAME u. R. S. BOSWORTH, *Amer. Journ. of Sci.* [4] **29** (1910), 293; *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 97.

in hinreichend sauren Lösungen (Gesamtsäuregehalt 0.25 n.), wenn das Verhältnis $\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{SO}_4$ nur in engen Grenzen schwankt. Die rhombischen Mischkristalle sind gefärbt von Bläßgelb durch Orange bis zum tiefen Scharlachrot, je nach der Menge des aufgenommenen Bichromates. Bei 25° ist das Verhältnis der Mischkristalle 96 Mol $\text{Ag}_2\text{SO}_4:4$ Mol $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

2. Bei meinen Untersuchungen über rhythmische Fällungen der Silberchromate aus Ammoniumbichromat und Silbernitrat erhielt ich Erscheinungen, welche sich nur durch die Bildung anomaler Mischkristalle von Silberchromat und Ammoniumnitrat erklären ließen.¹

Die rhythmische Fällung vollzieht sich kurz folgendermaßen: Einer 5%igen Gelatinelösung wurden einige Tropfen einer Ammoniumbichromatlösung (10%) hinzugefügt. Von dieser Lösung wurden je 2.5 ccm auf einem Objektträger 40×76 mm ausgebreitet. Nach dem Erstarren der Gelatinelösung wurde in die Mitte des Präparates ein Tropfen (25%) Silbernitratlösung aufgesetzt. Von hier aus diffundiert das Silbernitrat in die Chromatgelatine und bildet Silberbichromat nach der Reaktion:



Zuerst scheidet sich das Ammoniumnitrat rhythmisch in kleinen Kristallen ab (Zwischenlinien). Das bei dieser Vordiffusion gebildete Silberbichromat wird gleichzeitig mit dem Ammoniumnitrat ausgeschieden, und zwar färbt das Silberbichromat die Ammoniumnitratkristalle je nach seiner Konzentration von gelbgrün bis braunrot. Hinter dieser Vordiffusion folgt die Hauptdiffusion des Silbernitrates und bildet größere Mengen von Silberbichromat und Ammoniumnitrat. Dieses Gemisch lagert sich beim Auskristallisieren an die schon vorhandenen Ammoniumnitratkristalle und vergrößert sie und bildet rings um den Tropfen einen konzentrischen Ring von braunroter bis schwarzer Farbe. Auf die genaueren, weiteren Einzelheiten muß ich auf die vorher erwähnte Mitteilung verweisen. Hier interessiert uns nur die Färbbarkeit der Ammoniumnitratkristalle durch das Silberbichromat.

Es mußte aber zuerst festgestellt werden, daß die in den Zwischenlinien abgeschiedenen Kristalle wirklich Ammoniumnitrat sind. Es wurde früher² verschiedentlich angenommen, daß die Zwischen-

¹ F. KÖHLER, *Kolloid-Zeitschr.* 18 (1916).

² Vgl. R. ED. LIESEGANG, *Z. phys. Chem.* 88 (1914), 1.

linien bei der rhythmischen Fällung aus abgelagertem Silberchlorid bestanden, welches aus dem die Gelatine häufig verunreinigenden Chloriden gebildet wurde. Die Form der Kristalle der Zwischenlinien zeigt nun Fig. 1.

Es sind sternförmige Kristalle. Gewöhnlich kristallisiert das Ammoniumnitrat aus wässrigen Lösungen in prismatischen Kristallen und Nadeln von säulenförmigem Habitus des rhombischen Systems, wie ich sie auch bei der Kristallisation auf dem Objektträger erhielt. Bestrich ich nun eine Gelatineschicht mit einer Ammoniumnitratlösung, so erhielt ich auch sternförmige Kristalle, wie sie Fig. 2 zeigt.

Die Kristalle sind in der Abbildung kleiner — in Wahrheit aber größer — als diejenigen in der Fig. 1, aber die Identität der Form ist gut bemerkbar. Demnach sind die Kristalle der Zwischenlinien als solche von Ammoniumnitrat anzusprechen.

Diese Kristalle kommen nun in verschiedenen Färbungen vor, vom hellen Gelb bis zum dunklen Rotbraun. Die Färbung nimmt allmählich zu.

Außerdem kristallisiert das Ammoniumnitrat noch in kleinen regelmäßigen Rhomben.¹

3. Auf einem Objektträger wurde eine 10%ige Ammoniumnitratlösung gebracht, welche einen Tropfen sehr verdünnte Ammoniumnitratlösung enthält. Dazu wurde ein Tropfen Silbernitrat gefügt. Zuerst fiel ein feinkörniger, hellbrauner Niederschlag aus. Beim Verdunsten der Lösung treten dann die Ammoniumnitratkristalle hervor. Von diesen Kristallen sind eine große Anzahl gefärbt von dunkelgrün bis hellrotbraun. Auch sternförmige Kristalle treten auf. Weiter finden sich Nadelbüschel und größere Kristalle mit eingelagerten, dunkelbraunen Partikeln von Silberchromat (weil stets Silbernitrat im Überschuß war).

Es wurde nun eine sehr wenig Ammoniumbichromat enthaltende Lösung auf dem Objektträger mit Silbernitrat im Überschuß versetzt und verdunsten gelassen. Es fallen kleine, rotglänzende Kristalle aus, die anfangs in lebhafter Brownscher Bewegung sind, die aber bald aufhört, indem sich die Kriställchen vergrößern und absetzen. Das überschüssige Silbernitrat kristallisiert in Täfelchen aus. Die Kristalle wurden nun in Canadabalsam eingebettet und mit einer Ölimmersion ($\frac{1}{12}$ ", Ocular 4 Zeiß) untersucht. Ihre Formen zeigt die Aufnahme in Fig. 3 in etwa 850facher Vergrößerung.

¹ Vgl. Fig. 14 in der zitierten Arbeit in der *Kolloid-Zeitschr.* [18 (1916), auch die verschieden gefärbten Kristalle in Figur 16.

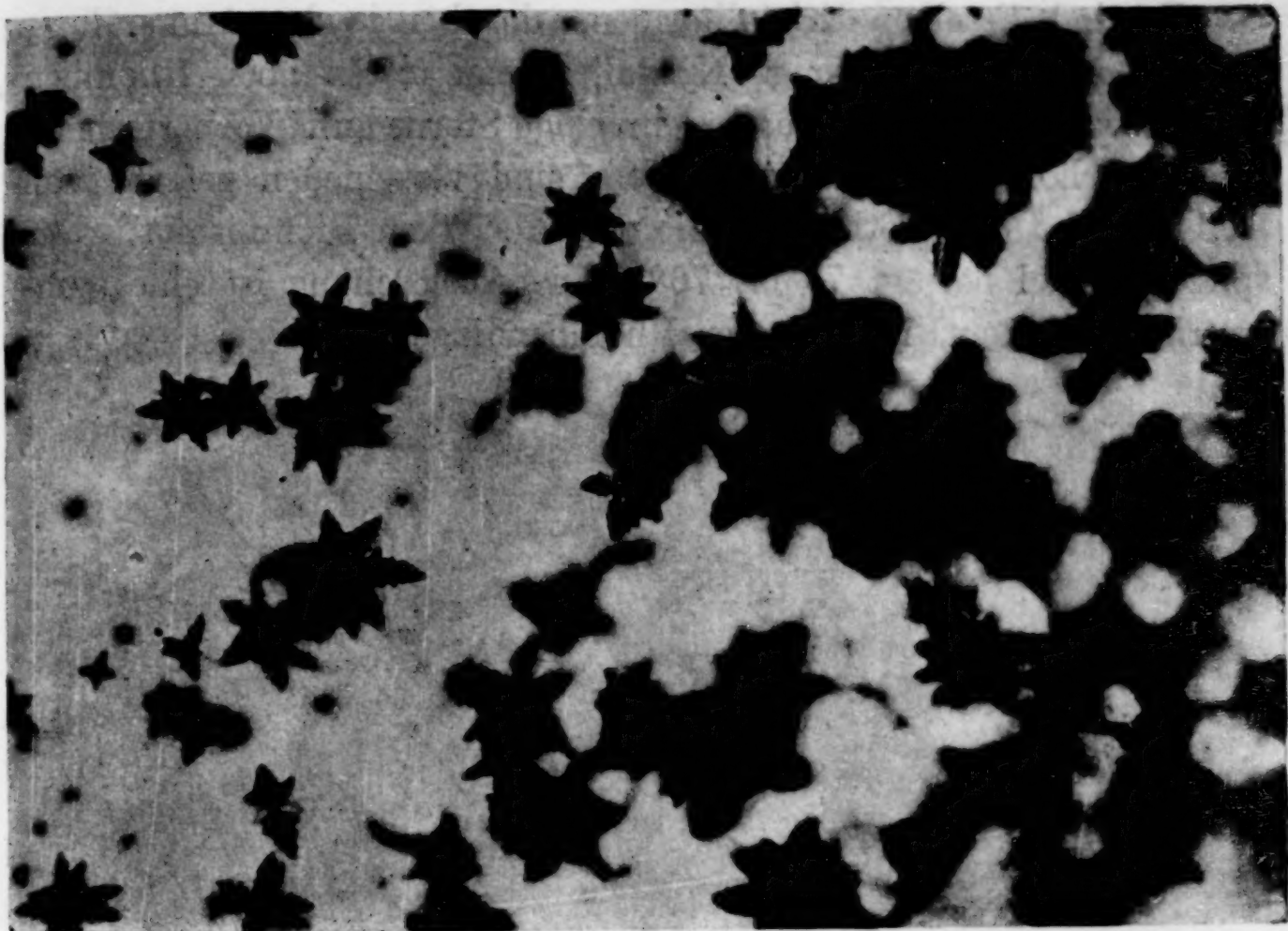


Fig. 1.

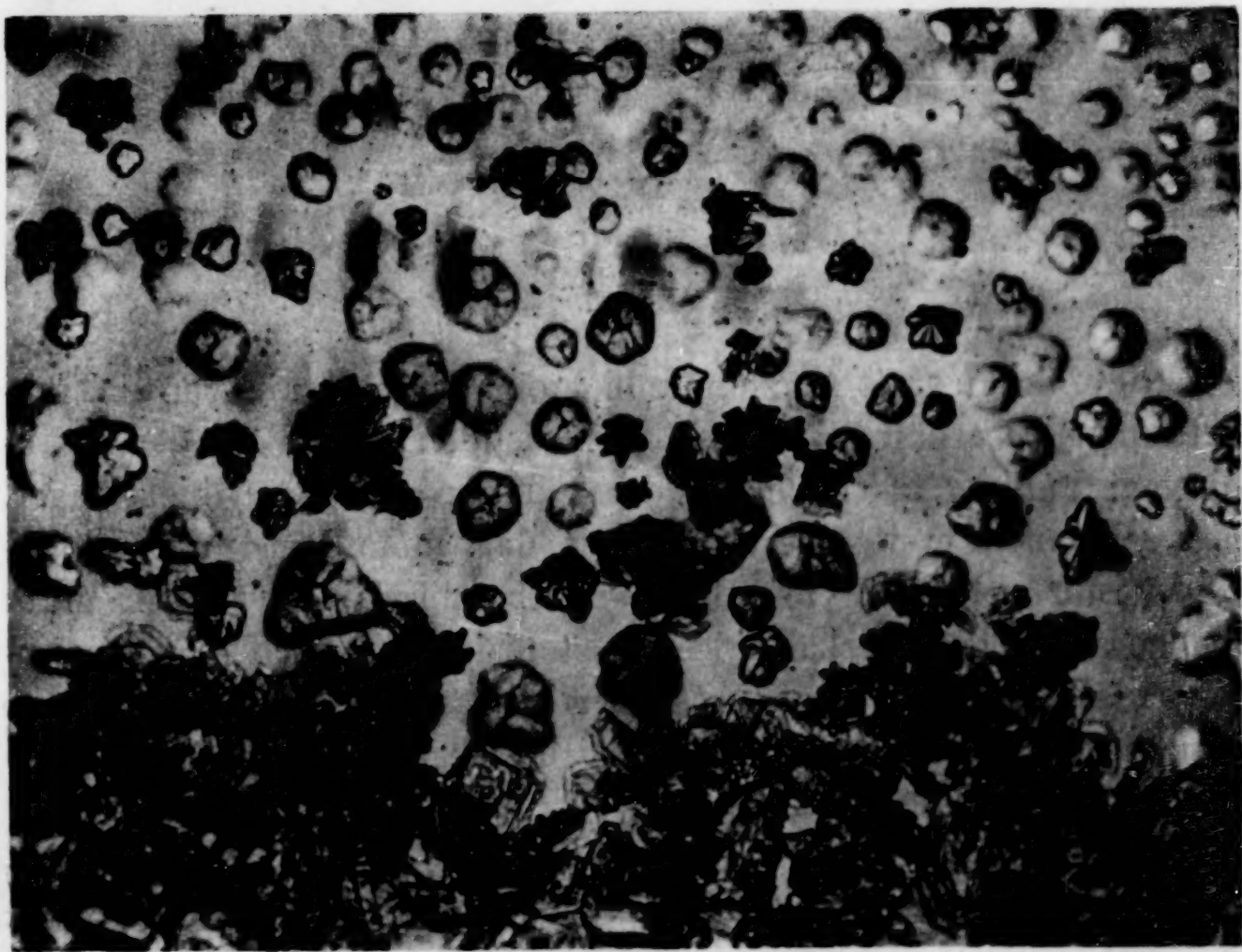


Fig. 2.

Es sind dieselben Kristallformen, wie oben in den Ammoniumnitratlösungen: sternförmige Kristalle, dazu treten noch Rhomben und Verwachsungen, vier- und mehreckige Sterne auf. Vorherrschend sind die rhombischen Kristalle. Sie sind verschieden gefärbt von Gelbrot bis Dunkelrotbraun. Sie zeigen starken Dichroismus. Der spitze Winkel beträgt 75 bis 76°. Die Auslöschung ist eine symmetrische in der Richtung der Rhombendiagonalen.

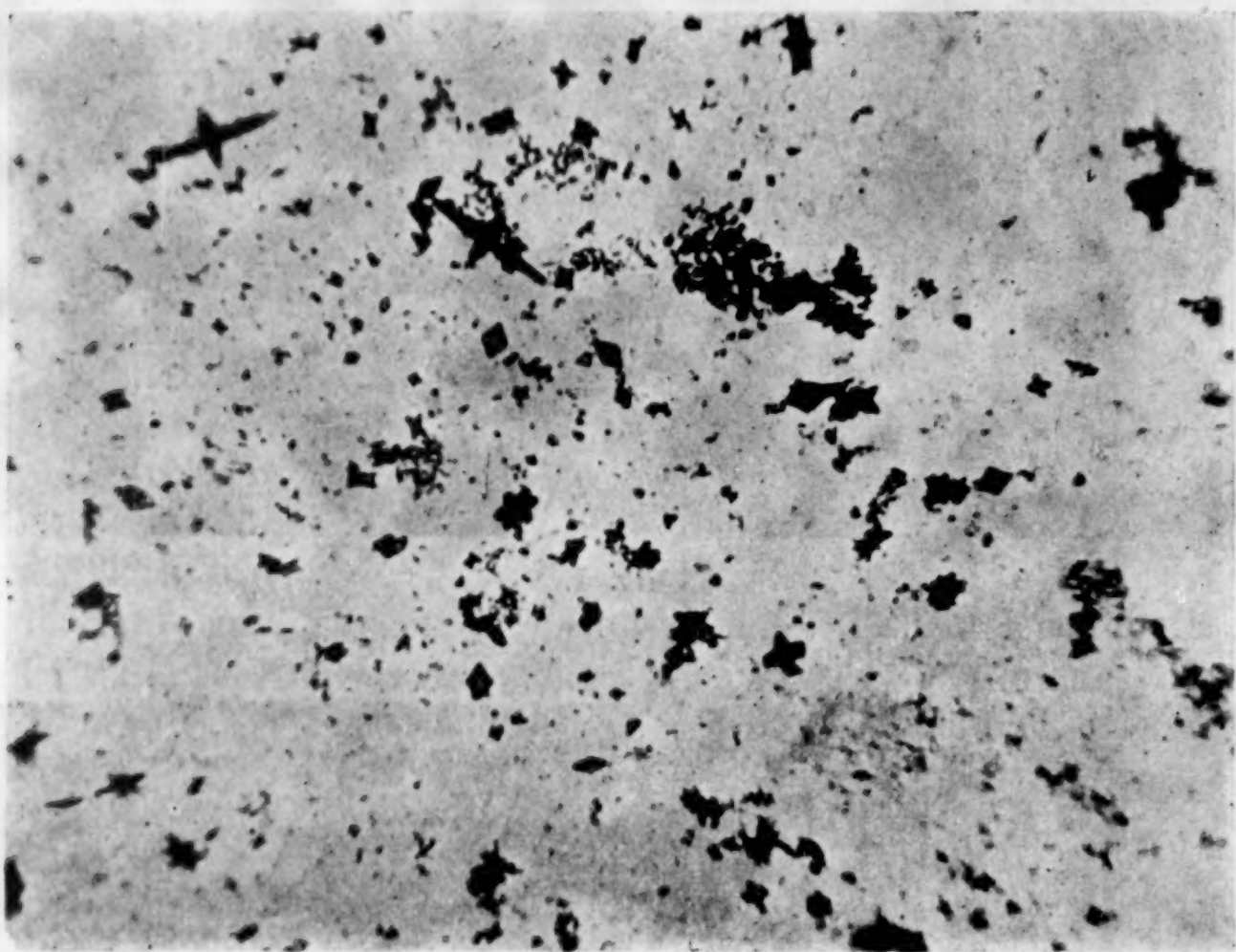


Fig. 3.

Nimmt man statt Ammoniumbichromat eine Lösung von Kaliumbichromat, so erhält man dieselben Kristalle, sowohl bei der rhythmischen Fällung als auch bei der Fällung auf dem Objektträger. Dieses ist nicht weiter verwunderlich, da Ammonium- und Kaliumnitrat isomorph sind¹ und beide in rhombischen Systemen unter den gewöhnlichen Verhältnissen kristallisieren. Auch sind sie isomorph mit Silbernitrat. Kristallisiert dieses gleichzeitig mit aus, so werden die Ammoniumnitratkristalle bei der Färbung durch Silberchromat anscheinend vorgezogen.

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Formen von Ammoniumnitrat oder Kaliumnitrat mit denjenigen von Silberchromat.

¹ RETGERS, *Z. phys. Chem.* 4 (1889), 622; WALLÉRANT, *Compt. rend.* 142 (1906), 168.

Sogar die Winkelwerte stimmen überein. So wurden an Ammoniumnitratkristallen spitze Winkel zu 76 bis 77°, bei Kaliumnitrat zu 76° gefunden.

4. Bringt man zu einer salpetersauren Lösung von Ammoniumbichromat einen Tropfen einer Silbernitratlösung, so fällt nach AUTENRIETH (l. c.) Silberbichromat aus. Es bildet metallisch glänzende Nadeln und Rhomben; wie sie Fig. 4 zeigt, welche in der

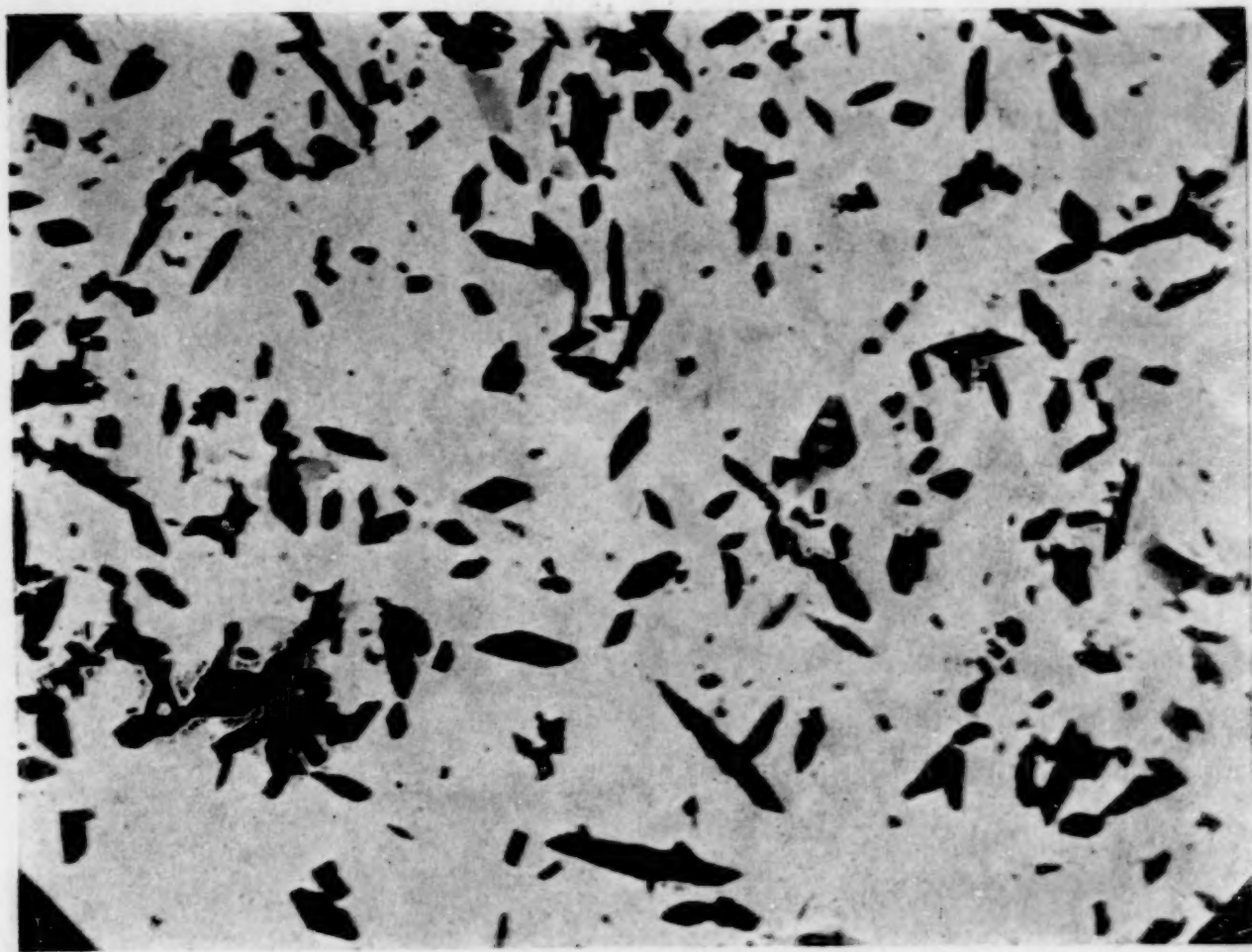


Fig. 4.

Durchsicht braunrot gefärbt sind und leicht mit den Kristallen von Silberchromat verwechselt werden können. Jedoch zeigt der Vergleich der Fig. 4 mit Fig. 3 schon den verschiedenen Habitus. Es treten keine symmetrischen Formen auf. Die Kristalle zeigen auch starken Dichroismus. Ihre Auslöschungsrichtung ist parallel einer Kristallkante. Die Kristalle gehören dem triklinen System an. Hauptsächlich tritt das Brachypinakoid auf.

Auch das Silberbichromat färbt Ammoniumnitrat. In der Fig. 5 sieht man einige säulenförmige Ammoniumnitratkristalle, welche dunkelgrün gefärbt sind.

Behandelt man das Silberbichromat, welches man bei einer Fällung im Überschuß von Ammoniumbichromat erhalten hat, mit Wasser, so soll es sich nach AUTENRIETH (l. c.) in grünschwarzes

Silberchromat umwandeln, das aus sehr kleinen, dunkelgrünen, rhombischen Kristallen bestehen soll. Ich habe nun dieses Silberchromat mehrmals gewaschen und mit heißem Wasser behandelt. Das Lösungswasser war gelbrot gefärbt. Es wurden in der Aufsicht grünschwarze Kristalle erhalten, welche den Rhomben der Fig. 3 ähnlich sind. Es treten nur die rhombischen Formen auf, Verwachsungen habe ich nicht beobachtet. Sie sind in der Durchsicht



Fig. 5.

dunkelbraun gefärbt. Ich habe diese Versuche mehrmals wiederholt. Stets erhielt ich dieselben Kristalle oder ganz kleine Kristalle, deren Formen selbst bei Beobachtung mit einer Ölimmersion nicht festgestellt werden konnten.

5. Beim Silberchromat handelt es sich nun meiner Ansicht nach nicht um zwei Modifikationen, sondern es gibt nur eine Form des Silberchromates, und das ist die grünschwarze. Die andere rote Modifikation AUTENRIETHS muß man als Mischkristalle von Silberchromat mit den Nitraten des Ammoniums oder Kaliums ansehen, wie wir sie deutlich in Fig. 3 sehen. Hierauf deuten auch die gleichen Winkelwerte.

Es handelt sich hier wohl um eine ähnliche Erscheinung, wie

sie O. LEHMANN¹ für die anomalen Mischkristalle von Salmiak und Eisenchlorid beschrieben hat. In geringen Konzentrationen färbt das Eisenchlorid die Ammoniumchloridkristalle, bei höheren Konzentrationen des Eisenchlorids in der Ammoniumchloridlösung bilden sich anomale Mischkristalle, ein Doppelsalz von beiden Stoffen. Dieses Doppelsalz bewirkt nach O. LEHMANN in feinsten Verteilung die Färbung der Ammoniumchloridkristalle.

Im Falle des Silberchromates haben wir beim Überschuß von Silbernitrat in der Fällung ein Mitausfallen des Ammonium- oder Kaliumnitrates. Diese bilden mit Silberchromat anomale Mischkristalle, die von Gelbrot bis Dunkelrot gefärbt sein können. Bei kleinen Konzentrationen von Silberchromat bilden sich zum größten Teile nur gefärbte Ammoniumnitratkristalle. Die Mischkristalle bilden die rote Modifikation. Der Gehalt an Nitrat wird in den Mischkristallen sehr gering sein, da man sie nur in engen Grenzen erhält und das überschüssige Nitrat nebenher auskristallisiert und teilweise gefärbt ist.

Fällen wir dagegen im Überschuß von Ammoniumbichromat, so erhalten wir Silberbichromat, welches auch mit den Nitraten Mischkristalle gibt, aber in noch geringeren Grenzen. Behandeln wir dieses Silberbichromat mit Wasser, so wandelt es sich in Silberchromat um. Daneben entsteht freie Chromsäure. Diese Umwandlung hat man sich wohl derart vorzustellen, daß erst Spuren freier Chromsäure in der Lösung enthalten sind, welche die Mischkristalle $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NH}_4\text{NO}_3$ angreift und Ammoniumchromat bildet, welches mit dem Wasser entfernt wird. So tritt eine Lockerung des Moleküls ein und weitere Umwandlung in Silberchromat und Chromsäure. Diese greift wieder die weiteren Kristalle an, bis eine vollständige Umwandlung stattgefunden hat.

Sind diese Anschauungen richtig, so müßte auch die freie Chromsäure das „rote“ Silberchromat in das grünschwarze umwandeln, d. h. in das von Nitraten freie Salz. Dieses habe ich verschiedentlich bestätigen können. Am besten erhält man die Umwandlung, wenn man CrO_3 anwendet, aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure hergestellt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß Silberchromat und -bichromat mit den Nitraten des Ammoniums und Kaliums Mischkristalle bildet, deren Gehalt an letzteren gering ist. Ferner besitzt Silberchromat

¹ O. LEHMANN, *Z. f. Kristallogr. u. Mineral.* 8 (1884), 347.

und -bichromat die Fähigkeit, Kristalle von diesen Nitraten zu färben.

2. Nach AUTENRIETH soll es zwei Modifikationen von Silberchromat geben, eine rote, undeutlich kristallinische Form und eine grünschwarze, kristallinische Form. Vorliegende Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß die rote Modifikation ein Gemisch von Silberchromat und von Mischkristallen mit obigen Nitraten ist.

3. Es besteht nur eine Form von Silberchromat. Dieses kristallisiert in braunroten Rhomben mit symmetrischer Auslöschung und starkem Dichroismus.

Das Silberbichromat gehört zum triklinen System, wie schon verschiedentlich festgestellt wurde.

Charlottenburg, den 16. Mai 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1916.